UC-NRLF
B 3 734 423

Digitized by Google

CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY
OF THE
University of California.

No. 10937
Division
Range
Shelf
Received April 19, 1876.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1868.

DRITTER BAND.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND FÜNFTER BAND.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des hundert und fünften Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Analyse des Meteorits von Pultusk.

Von

G. Werther.

Am 30. Januar d. J. ging am Horizont von Königsberg ein sehr glänzendes Meteor vorüber, welches in der Nähe von Pultusk zur Erde fiel und dabei in eine grosse Anzahl Bruchstücke zerplatzte. Das Nähere darüber findet sich in Heis' Wochenschrift f. Astron., Meteor. u. Geogr. 1868, No. 9, 12, 15.

Von diesen Bruchstücken sind bisher drei in meine Hände gelangt, von denen ich das spec. Gew. bestimmte und aus zweien das Material zur chemischen Analyse entlehnte. No. I wog 9,262 Grm., No. II 7,757 Grm. und No. III 51,282 Grm.

Das eine davon war fast ganz mit einer schwarzen geflossenen Rinde umgeben, in welcher hier und da einzelne lebhaft metallglänzende weisse Punkte oder Streifen hervorleuchteten. Die anderen waren nur theilweis von der schwarzen Rinde überzogen, deren Dicke vielleicht $^1/_{10}$ Mm. betrug. Auf dem frischen Bruch zeigten sich alle drei als ein lichtgraues theils mehr, theils weniger feinkörniges Gestein, durchsprengt mit einer Menge sehr kleiner lebhaft metallisch glänzender Punkte von weisser und hellgelber Farbe, ausserdem von unregelmässigen braungelben Flecken eines matten, anscheinend verwitternden Minerals. Eines der drei Stücke hatte in der Nähe seiner Rinde lange grauweiss metallglänzende Fasern eingelagert, die aber nicht als zusammenhängende Metallfäden auszusondern waren, sondern beim Zerreiben im Mörser zu feinen Körnern zerfielen.

Der fragliche Meteorit gehört also zur Classe der aus Silicaten und Meteoreisen gemischten. Er ist nicht schwer zu pulvern, aber zu ganz feinem Pulver lässt er sich nicht zer-

reiben, weil die metallischen Partikeln dem widerstreben. Ein Theil des Pulvers folgt dem Magnet.

Von jedem der drei erwähnten Stücke habe ich das spec. Gew. in ausgekochtem Wasser bestimmt und bei 22,4° C. besassen

Stück I das spec. Gew. = 3,792
„ II „ „ „ = 3,680 } Mittel 3,719.
„ III „ „ „ = 3,687

Kalte Salzsäure greift den Meteorit an und kochende scheidet ihn leicht in einen löslichen und unlöslichen Theil, wobei starke Entwickelung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff und gegen das Ende Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure stattfindet. Der unangegriffene Antheil besteht aus einem Gemenge vieler grauer und weniger schwarzer Partikeln.

Was die qualitative Mischung anlangt, so unterscheidet sich der Meteorit von Pultusk nicht von den meisten seiner Art: er enthält nickelhaltiges Eisen, in welchem nur bei einer Probe Spuren von Kupfer und Kobalt, kein Zinn gefunden wurde, drei andere Versuche liessen nichts von diesen Beimengungen erkennen. Er enthält ausserdem Schwefeleisen und Chromeisen, aber keinen Schreibersit, wenigstens vermochte ich trotz sorgfältigster Prüfung keinen Gehalt an Phosphor nachzuweisen. Er ist daher ein Gemenge von

Nickeleisen,
Schwefeleisen,
Chromeisen,
Silicaten zweierlei Art.

Das Schwefeleisen ist keinenfalls Schwefelkies, ob es aber Monosulfuret oder Pyrrhotin sei, wage ich nicht zu bestimmen; ich habe es bei der Rechnung als Monosulfuret angesehen, denn ich war nicht im Stande, in dem von der Behandlung mit Salzsäure verbleibenden Rückstand noch einen Gehalt an Schwefel nachzuweisen. Freilich waren die zu analytischem Verbrauch zur Verfügung stehenden Mengen von dem Meteorit überhaupt nicht bedeutend.

Ausser den genannten Bestandtheilen muss eine geringe Menge einer kohlehaltigen Substanz anwesend sein, denn als

die durch Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure mit farbloser Natronlösung ausgekocht wurde, färbte sich letztere gelbbraun und die nochmals ausgefällte Kieselerde ebenfalls, letztere wurde aber beim Glühen völlig weiss. Dass nicht Schwefelgehalt die Ursache dieser Färbung war, lehrte eine besondere Prüfung der Natronlösung auf Schwefelwasserstoff und Schwefelalkali (mit Nitroprussidnatrium).

Die Versuche, aus dem gepulverten Stein das Magnetische zu isoliren, misslangen. Denn einerseits folgte dem Magnet ausser dem Nickeleisen und Schwefeleisen auch etwas Silicat, andererseits blieb ein Theil Schwefeleisen bei dem Unmagnetischen. Der vom Magnet ausgezogene Theil schwankte zwischen 22 und 26 p.C.

Das Verfahren der einzelnen analytischen Operationen habe ich in den Schriften der physik.-ökon. Gesellschaft zu Königsberg 1868, p. 34 genauer beschrieben und gebe hier nur das Resultat derselben.

Die Bauschanalyse ergab folgende procentige Zusammensetzung

Kieselsäure . . .	36,25	
Eisen	31,07	(manganhaltig)
Nickel	1,69	
Magnesia	23,47	
Kalkerde	2,61	
Thonerde	1,22	
Natron	0,60	
Chromeisen . . .	1,30	
Schwefel	1,77	
	100,18	
Dazu	1,92	Sauerstoff für das angenommene Eisenoxydul (s. unten)
	102,10	

Spuren Kupfer, Kobalt und Kali.

Das Mittel mehrerer Analysen ergab sich für

A. durch Salzsäure Zersetzbares 57,84, davon { 4,86 Schwefeleisen FeS, 21,08 Nickeleisen, 31,90 Olivin,

B. durch Salzsäure Unzersetzliches 42,16, davon { 1,30 Chromeisen, 40,86 Silicat.

Diese Bestandtheile vertheilen sich in folgender Weise:

A.	19,39 Eisen, 1,69 Nickel — 21,08	Nickeleisen (manganhaltig)		
	4,86	Schwefeleisen,		
	12,93	Kieselsäure mit		6,716 Sauerstoff
	14,15	Magnesia „	5,66	6,77 „
	0,65	Kalk „	0,18	
	4,17	Eisenoxydul „	0,93	
	Spur	Thonerde.		
	1,30	Chromeisen,		
B.	24,00	Kieselsäure mit		12,45 Sauerstoff
	4,45	Eisenoxydul „	0,99	6,08 „
	1,12	Thonerde „	0,52	
	2,06	Kalkerde „	0,67	
	9,32	Magnesia „	3,75	
	0,60	Natron „	0,15	

Die der Rechnung zu Grunde gelegten Atomgewichte sind

Si	14,8
Fe	28
Ni	29
Mg	12
Na	23
Al	13,63
Ca	20

Wenn man die von Rammelsberg zusammengestellten Analysen von Meteoriten durchmustert, so findet man, dass der von Pultusk in der Nähe derer von Borkut (Ungarn), Klein Wenden (bei Nordhausen) und Blansko (Mähren) steht, denn es enthalten die Steine von

	Borkut	Pultusk	Kl. Wenden	Blansko
Nickeleisen . .	21,07	21,08	22,90	20,13
Schwefeleisen . .	3,16	4,86	5,61	2,97
Chromeisen . .	0,63	1,30	1,04	0,63
Silicate	75,14	73,45	70,45	76,27

In Bezug auf die procentige Zusammensetzung des in ihm enthaltenen Nickeleisens hat der Pultusker Meteorit am meisten Aehnlichkeit mit denen von Bremervörde, Ohaba, Mezö-Madaras; es enthalten nämlich die Steine von

	Pultusk	Bremervörde	Ohaba	Mezö-Madaras
Eisen . . .	91,99	91,96	92,24	92,35
Nickel . . .	8,01	8,04	7,76	7,40
Kobalt . . .	Spur	Spur	—	0,25
Kupfer . . .	Spur	—	—	—

Die Classification der beiden Silicate kann man wohl nach denselben Principien wie Rammelsberg (Handbuch der Mineralchemie p. 929) vornehmen. Für das Silicat des Theils A bleibt keine andere Annahme als die des Olivins, denn die kleinen Mengen Kalk und Thonerde stammen wohl aus einem Antheil des unzersetzten Silicats. Da nun das ganze Nickeleisen in die salzsaure Lösung gegangen und der Sauerstoff der vorhandenen Magnesia für die Proportion $\dot{R}_2\ddot{Si}$ nicht ausreicht, so war wohl die Annahme gestattet, dass ein Theil Eisenoxydul die fehlende Magnesia ersetzt. Die Menge des dazu erforderlichen $\dot{Fe}$ betrug 4,17.

Da im Silicat B das Sauerstoffverhältniss der Basen zu dem der Säure nahezu 1 : 2 ist, so mag man auch hierin Rammelsberg's Ansicht theilen, dass es ein Gemisch von Labrador und Augit sei. Man könnte aber auch das Mineral mit Daubrée für Chladnit halten (wegen seines ungewöhnlich grossen Magnesiagehalts) unter der Voraussetzung, dass Eisenoxydul auch hier vicariirend für Magnesia eintritt. Nur steht dieser Annahme der nicht ganz unbedeutende Natrongehalt entgegen.

Als ich die analytischen Versuche mit dem Meteorit von Pultusk beendet hatte, erhielt ich durch die Güte des Herrn Rectors der Universität Warschau ein ansehnliches Stück dieses Meteorsteins und zugleich eine Abhandlung betitelt: notice sur la météorite tombée le 30. Janv. 1868 aux environs de la ville de Pultusk. Publiée par la haute Ecole de Varsovie. In der letzteren befindet sich unter anderem auch das Resultat einer chemischen Analyse des Herrn Prof. Wawnikiewicz, welches folgende Zusammensetzung angiebt

Magnetische Theile	24,790
Schwefeleisen	5,296
Chromeisen	1,055
Silicate (in Salzsäure löslich) . . .	32,374
Silicate (in Salzsäure unlöslich) . .	36,485

Die magnetischen Theile sind nach der Beschreibung des Warschauer Gelehrten als compacte politurfähige Masse vorhanden gewesen, der er folgende Zusammensetzung (an 5 Grm. ermittelt) zutheilt

Eisen mit Spuren Kupfer und Phosphor	95,54
Nickel mit Spuren Kobalt	4,41

Die Abweichungen dieser Angaben von den meinigen sind im Ganzen nicht sehr erheblich und treffen am meisten den Metallbestandtheil, den ich, wie oben angeführt, nicht durch den Magnet zu isoliren vermochte. Eine Analyse der beiden Silicate scheint Herr Wawnikiewicz nicht angestellt zu haben.

Schliesslich verfehle ich nicht, Sr. Magnificenz dem Herrn Rector der Universität Warschau hierdurch öffentlich meinen Dank für seine Sendung auszusprechen, da diese mir das Material zu weiteren genaueren Analysen und Ausfüllung der Lücken meiner ersten Beobachtungen gewährt.

II.

Ueber die Meteoriten.

Daubrée hat in der Adresse an die Jahresversammlung der geologischen Gesellschaft 1867 einige Resultate über synthetische Versuche betreffend die Meteorite mitgetheilt.

Er suchte zunächst Meteoreisen nachzuahmen, namentlich solches, welches die Widmannstätt'schen Figuren gut zeigt. Diess gelang nicht durch blosses Schmelzen des Meteorit von Caille (Var) in einem Thontiegel, auch nicht durch Schmelzen von weichem Eisen mit etwas Nickel, Einfachschwefeleisen und Silicium, obwohl das Product sehr krystallinisch war. Als aber zu dem weichen Eisen 2—5—10 p.C. Phosphoreisen und zugleich etwas Nickel gefügt und mit etwa 2 Kilogrm. operirt wurde, zeigte der anpolirte Klumpen beim Aetzen mitten in regelmässigen dendritischen Mustern Linien eines glänzenden Minerals in netzförmiger Gestalt.

Darnach wurden die steinigen Meteoriten nachgeahmt, indem der Vf. gewisse Gesteine, wie Peridot, Lherzolith, Hypersthen, Basalt und Melaphyr einschmolz. Hierbei resultirten Proben von Eisen, die in Bezug auf Zusammensetzung und Gefüge manchen Meteoriten überaus ähnlich waren;

namentlich gilt diess für das aus dem Lherzolith von Prades (Ostpyrenäen) erhaltenem Metall. Diese künstlichen Meteoreisen enthielten, wie die natürlichen, Nickel, Chrom und Phosphoreisen, letzteres in langen Nadeln.

Das Product vom Umschmelzen von etwa 30 erdigen Meteorsteinen war in der Regel durchaus krystallinisch und zeigte gewöhnlich metallische Körnchen, zerstreut in einem Gemisch von Peridot ($\dot{M}g_2\ddot{S}i$) und Enstatit ($\dot{M}g\ddot{S}i$), von denen ersterer meist an der Oberfläche eine dünne krystallinische Haut, letzterer im Innern lange nadelförmige Krystalle bildete. Dagegen lieferten die Meteorite von Juvenas, Jonzac und Stannern beim Umschmelzen nur eine glasige Masse. — Peridot aus dem Basalt von Langeal und Lherzolith von Vicdessos und Prades gaben krystallinische Schmelzen von der Structur des ursprünglichen Gesteins.

Wurden solche Gesteine bei Anwesenheit reducirender Substanzen geschmolzen, so sonderte sich das Eisen, welches anderenfalls im Silicat gebunden blieb, in Körnern verschiedener Grösse aus, die durch den Magnet ausziehbar waren und stets Nickel enthielten. — Wasserstoff brachte in der Rothgluth eine ähnliche Wirkung hervor.

Wenn umgekehrt Kiesel-Eisen in einem Magnesiatiegel durch das Gasgebläse erhitzt wurde, oxydirte sich das Eisen partiell und man erhielt ein Gemenge von Peridot und Eisen, welches den Meteoriten sehr ähnlich war. Ebenso, wenn ein Gemisch von Kieselerde, Magnesia, Nickel-, Phosphor- und Schwefel-Eisen erhitzt wurde; dann fand sich das von Berzelius beschriebene Eisen- Nickel- und Magnesium-Phosphuret.

Aus seinen Versuchen schliesst der Vf., dass viele Meteoriten aus dem metallischen in den theilweis oxydirten Zustand übergegangen sind, entsprechend dem letzten Versuch, da man Reduction aus dem Silicat durch Kohle nicht wohl annehmen könne. Nur diejenigen Meteoriten, die Pyropen und Anorthit enthalten, müssen auf andere Art entstanden sein.

III.

Neues Meteoreisen von Mexiko.

Lawr. Smith theilt die Analyse eines Meteoreisens mit, über dessen Abstammung er von Dr. J. Leidy folgende Notiz erhielt: „Vor einiger Zeit übertrug die Amer. Phil. Society ihre naturwissenschaftliche Sammlung an die Akad. of Natural Sciences. Unter den Mineralien befand sich eine Abtheilung mexikanischer, die Herr Poinsett gesammelt hatte und neben reichen Silbererzen auch das in Rede stehende Meteoreisen, signirt native silver, Mexico, enthielt. Es schien ein unversehrter Meteorit zu sein, 2 Zoll lang, 1 1/2 breit, 1 1/2 hoch (in der Mitte) und flacht sich nach jedem Ende unregelmässig ab. Gewicht 3600 Grains. Die abgeschnittene Fläche ist hexagonal, zeigt krystallinisches Gefüge ohne Anwendung von Säure.

Die Structur ist höchst krystallinisch, indem sich Blätter von 1/16 Zoll Dicke unter einander kreuzen. Mit Säuren entwickeln sich ausgezeichnete Widmannstätt'sche Figuren. Spec. Gew. 7,72. Zusammensetzung

Eisen	91,103
Nickel	7,557
Kobalt	0,763
Phosphor	0,020
Schwefel, Kupfer . .	Spuren

Möglicher Weise ist diess anscheinend complete Stück doch nur ein Theil von der jüngst vom Gen. Bazaine nach Frankreich geschickten grossen Meteormasse. Denn wenn losgelöste Stücke von krystallinischem Eisen lange Zeit liegen bleiben, so nehmen sie das Ansehen vollständiger Individuen an.

(Sill. Amer. Journ. **45**, No. 133.)

IV.

Ueber einige neue Manganverbindungen.

Von

J. Nicklès.

(Compt. rend. t. **65**, p. 107.)

Fluormanganige Säure, $MnFl_2$. — Dieser Körper bildet sich 1) bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Chlormanganäther. Die grüne Flüssigkeit wird in ihrem unteren wasserhaltigen Theile von der gebildeten fluormanganigen Säure braun gefärbt.

2) Wenn concentrirte Fluorwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd einwirkt. Letzteres löst sich darin langsam auf, ohne jedoch die angewendete Säure vollständig zu neutralisiren. Dieser Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure verdeckt aber die Reactionen der neugebildeten Fluorverbindung durchaus nicht. Die Eigenschaften derselben sind die der Superchloride; sie entfärbt Indigosolution und wird von Eisenvitriol entfärbt. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen braun wird. Brucin wird durch dieselbe geröthet; mit Anilin, Naphtylamin etc. giebt sie Färbungen.

Sie verkohlt zum Theil die Phenylsäure, indem sie dieselbe in eine braune harzige Masse umwandelt, welche Dichroismus zeigt und die durch unterchlorigsaures Natron grün gefärbt wird.

Bei Gegenwart von Glykose, Gummi und anderen Kohlehydraten hält sich die Fluorverbindung unverändert. In Alkohol ist sie löslich, mit Aether aber verbindet sie sich nur bei Abwesenheit von Wasser. Durch viel Wasser wird die fluormanganige Säure zersetzt. Freies oder kohlensaures Alkali begünstigen diese Reaction. Ebenso wird sie durch die Chlorverbindungen der Alkalimetalle zerlegt. Unter allen diesen Umständen bildet sich Mangansuperoxyd, das in der feinen Zertheilung die Flüssigkeit braun färbt. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit könnte man glauben, dass das Mangansuperoxyd nur in der Fluorwasserstoffsäure gelöst sei; die folgen-

den Thatsachen beweisen aber, dass es sich hier um eine chemische Verbindung handelt.

Fluormanganigsaure Salze. — Beim Vermischen der oben genannten Flüssigkeit mit Fluorkalium erhält man einen rosenrothen Niederschlag von constanter chemischer Zusammensetzung, der bei 100° getrocknet aus gleichen Aequivalenten der Fluosäure und Fluobase zusammengesetzt ist.

Mit Fluorammonium erhält man analoge Resultate, nur ist das hierbei entstehende Product löslicher. Mit Fluornatrium entsteht nur bei Gegenwart von Alkohol ein Niederschlag.

Die Haloidsalze, die man auf diese Weise erhält, haben dieselben Eigenschaften wie die fluormanganige Säure; durch viel Wasser werden sie zersetzt. In syrupartiger Phosphorsäure lösen sie sich violett auf und verhalten sich wie Oxydationsmittel.

Sie alle zersetzen sich in der Wärme, jedoch kann man dieselben in einer wässerigen Lösung der Fluoralkalimetalle bis zum Sieden der letzteren ohne Zersetzung erhitzen. Beim Erhitzen giebt das Ammoniaksalz einen Rückstand von Oxyd und Fluorid; das Kalisalz schmilzt und verliert fluormanganige Säure. Nach längerem Schmelzen erhielt ich ein basisches Fluosalz von der Formel

$$MnFl_2 + 4KFl.$$

Dasselbe erhält man auch, wenn man Mangansuperoxyd mit Fluorkalium schmilzt.

Das Fluormanganfluorkalium wird beim Schmelzen blau, nimmt jedoch beim Erkalten wieder die rothe Farbe an. Schmilzt man es aber mit Chlorcalcium, so behält es die blaue Farbe.

Das Fluormanganfluornatrium schmilzt schwer und verliert dann für immer seine rosenrothe Farbe.

Auch mit den schweren Metallen verbindet sich die fluormanganige Säure. Die Bleiverbindung ist ein rosafarbener Niederschlag, der sich bei Gegenwart von viel Wasser bräunt. In einer concentrirten Lösung von Fluorkalium ist derselbe löslich. Die Verbindung bildet sich, wenn man fluorman-

ganige Säure mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt.

Mit organischen Basen giebt die fluormanganige Säure ähnliche Verbindungen, wenn dieselben nicht, wie z. B. Anilin und Naphtylamin, verändert werden.

Ich erhielt eine Verbindung der fluormanganigen Säure mit Gummi als einen rosenrothen Niederschlag, ferner die Verbindung mit Trimethylamin, welche sich ähnlich verhielt.

Im Allgemeinen scheint die Affinität zwischen der Säure und den organischen Basen keine sehr ausgeprägte zu sein. So geben Caffeïn und Strychnin keine zufriedenstellenden Resultate.

Oxyfluormanganigsaure Salze. — Wenn man zu einer siedenden Lösung von Fluorkalium oder Fluorammonium tropfenweis Mangansuperchlorid fügt, so scheidet sich ein rosafarbenes Pulver ab, was im Allgemeinen die Eigenschaften mit den obengenannten Verbindungen theilt. Die Analyse jedoch zeigt, dass in dieser Verbindung 1 Aeq. Fluor durch Sauerstoff vertreten ist, so dass die Verbindung nach der Formel

$$Mn(OFl)$$

zusammengesetzt ist und dem entsprechend den Namen Oxyfluormanganige Säure erhalten muss.

Um die Aetherverbindungen darzustellen, löst man die trockene Kaliumverbindung in wasserfreiem, mit Fluorsilicium gesättigten Aether auf. Beim Umrühren wird die Flüssigkeit braun, mit einem Stich ins Violette. Eine kleine Menge Wasser zerstört die Farbe, indem es die Säure aufnimmt. Durch überschüssiges Wasser werden sie zersetzt; in syrupartiger Phosphorsäure lösen sie sich violett auf. Ueberhaupt sind die Eigenschaften der Aetherverbindungen genau so wie die der vorherbeschriebenen Körper.

Mangansesquifluorverbindungen und Mangansesquioxyfluorverbindungen. Diese Verbindungen zeigen ähnlich wie die entsprechenden Chlor-, Jod- und Bromverbindungen entschieden saure Eigenschaften und bilden mit den Fluobasen ähnliche Verbindungen wie die oben genannten Verbindungen. Die Eigenschaften sind nahe dieselben und sie lassen sich daher nur durch die Analyse von einander unterscheiden.

Ich erhielt folgende Zahlen:

	$MnFl_2KFl$		$MnFlOKFl$		$Mn_2Fl_2O + 2KFl$	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Fl	46,15	46,27	33,75	33,19	35,02	35,04
Mn	22,26	22,9	24,44	24,32	25,34	25,23
K	31,58	29,90	34,66	—	35,94	36,54
O	—	—	—	—	3,68	—

Dieselben Verbindungen erhält man auch, wenn man übermangansaures Kali mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Die rothe Flüssigkeit entfärbt sich unter Entweichen von Ozon und Abscheidung des rosenfarbigen Niederschlags.

V.

Die Cyanverbindungen des Mangans.

Die Untersuchungen, welche J. H. Eaton und R. Fittig darüber angestellt haben, weichen nicht wenig in manchen Stücken von den bisherigen Angaben ab und zeigen, dass das Mangan in der Bildung von Doppelcyanüren sich ganz analog dem Eisen verhalte, nur sind die Mangandoppelcyanide sehr leicht zersetzlich (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 157).

Kalium-Mangancyanür, $KCy + MnCy_2$. Von den bis jetzt bekannten Angaben über das Verhalten der Manganoxydulsalze zu Cyankalium (Haidlen-Fresenius, Rammelsberg, Gmelin, Balard) weichen die Erfahrungen der Vff. ab. Sie fügten zu wässeriger Cyankaliumlösung (nach Liebig bereitet) eine mässig concentrirte von essigsaurem Mangan und erhielten einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Umschütteln löste, wenn die Cyankaliumlösung concentrirt war. Setzt man weiter Mangansalz zu, so entsteht nachher ein grüner Niederschlag, der sich nicht wieder löst. Dieser ist, sogleich aufs Filter gebracht und mit ausgekochtem Wasser gewaschen, luftbeständig, man kann ihn über Vitriolöl, auch bei 100° trocknen und er hat dann die obige Formel. Lässt man ihn aber in der Flüssigkeit, wo er entstand, so färbt er sich allmählich braun.

In überschüssigem Cyankalium löst sich diese grüne Ver-

bindung leicht mit gelber Farbe und bei Zusatz von Alkohol scheiden sich blaue glänzende Krystallblättchen aus, die man nicht aus Wasser, wohl aber aus wenig Cyankaliumlösung umkrystallisiren und in prächtigen tiefblauen durchsichtigen isolirten quadratischen Tafeln gewinnen kann. Am reichlichsten erhält man das Salz durch Eintragen festen Cyankaliums in concentrirte Manganacetatlösung und zeitweiliges Hinzufügen einiger Tropfen Wassers.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches es sehr schnell an der Luft und im Exsiccator abgiebt und dann grauviolett wird. Es besteht frisch aus $MnCy_2 . (KCy)_4 + 3H_2O$ und entspricht also genau dem Blutlaugensalz $4KCy + FeCy_2 + 3H_2O$.

Die blauen Krystalle lösen sich in kaltem Wasser leicht zu einer fast farblosen klaren Flüssigkeit, die bald nachher trübe wird und einen grünen Niederschlag des vorigen Salzes aussondert. Es zerlegt sich also $4KCy + MnCy_2$ in $3KCy$ und $MnCy_2 + KCy$ d. h. ebenso wie das gelbe Blutlaugensalz durch Schwefelsäure bei der Blausäurebereitung. Siedendes Wasser zersetzt das Mangancyanürkalium sogleich unter Abscheidung von Manganoxydhydrat, bei Gegenwart von Cyankalium nur langsam. — Das trockene Salz wird bei 100° nicht verändert, bei 200° in eine braune Masse verwandelt.

Die frische wässerige Lösung giebt mit vielen Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die meist leicht veränderlich sind. Salzsäure fällt aus der frischen Lösung des blauen Salzes einen schmutzigweissen Niederschlag, Schwefelalkalien schlagen nach einiger Zeit Schwefelmangan nieder.

Kalium-Mangancyanid, $3KCy + MnCy_3$, scheidet sich aus der wässerigen cyankaliumhaltigen Lösung der an der Luft gelegenen blauen Krystalle (s. oben) in grossen granatrothen Prismen aus von der Zusammensetzung, wie Rammelsberg sie fand. Es ist dem rothen Blutlaugensalz isomorph und entsteht ebenso wie dieses, nur reicht beim blauen Mangansalz schon der oxydirende Einfluss der Luft hin, während das gelbe Blutlaugensalz kräftigerer Oxydationsmittel bedarf. Die momentane Umwandlung des blauen Mangancyanür-Kaliums in braunes Cyanid-Kalium durch kochendes Wasser beruht wahrscheinlich auf Wasserzersetzung.

Natrium-Mangancyanür bildet sich auf ganz analoge Art wie das Kaliumsalz. Die aus concentrirter Lösung anschiessenden Krystalle sind durchsichtige amethystrothe grosse Oktaëder, $4NaCy + MnCy_2 + 8H_2O$, die noch rascher als das Kaliumsalz verwittern, violblau werden und sich zu Wasser ebenso wie letzteres verhalten.

Natrium-Mangancyanid, ebenso wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt, krystallisirt entweder in Oktaëdern, die in durchfallendem Licht blassviolett sind oder in rothen Prismen. Beide Formen involviren einen verschiedenen Wassergehalt, verwittern aber gleichmässig schnell. Wahrscheinlich enthält das oktaëdrische Salz $4H_2O$, das rothe $2H_2O$, das wasserfreie besteht aus $3NaCy + MnCy_3$.

Ammonium-Mangancyanür. Setzt man zu Cyanammonium (aus Blausäure und Ammoniak bereitet) essigsaures Mangan, so fällt zuerst ein weisser krystallinischer Niederschlag, im Umschütteln löslich, dann weiterhin ein grüner, $NH_4Cy + MnCy_2$, der im Exsiccator, aber nicht bei 100⁰ beständig ist, und in Cyanammon sich zu gelber Flüssigkeit löst, aus der jedoch keine dem gelben Blutlaugensalz analoge Verbindung zu gewinnen war. Beim Verdampfen zersetzt sich das Salz so, dass schliesslich kaum noch Mangan in Lösung bleibt.

Baryum-Mangancyanür scheidet sich in kleinen blauen Krystallgruppen ab, die Wasser enthalten und dasselbe im Exsiccator oder bei 100⁰ rasch verlieren, in kaltem Wasser sich lösen und nur langsam dadurch sich zersetzen. Formel des bei 100⁰ getrockneten Salzes $2BaCy + MnCy_2$.

Baryum-Mangancyanid entsteht, wenn das vorige Salz lange in der Mutterlauge verweilt. Die gelbe Lösung scheidet verdampft eine rothe Masse ab und diese löst sich grossentheils wieder in Wasser, um bei freiwilligem Verdunsten eine hellrothe Krystallmasse zu geben. Das im Exsiccator getrocknete Salz hat die Formel $3(BaCy_2) + 2(MnCy_3)$.

Calcium-Mangancyanür, durch Alkohol ausgefällt, ist ein krystallinischer blauer Niederschlag, $2(CaCy_2) + MnCy_2$, von demselben Verhalten wie das entsprechende Baryumsalz. Beim Verdunsten in überschüssiger Cyancalciumlösung in

kohlensäurefreier Luft geht es in *Cyanidsalz*, $3(ЄaCy_2) + 2(MnCy_3)$, über, welches als hellrothe krystallinische Masse erhalten wird.

VI.

Ueber verschiedene Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlentheer.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. t. **65**, p. 465 et 507.)

I. Styrolen, $C_{16}H_8$.

Das Styrolen, das Naphtalinhydrür und das Benzol sind dem Acetylen polymere Kohlenwasserstoffe, welche aus letzterem auch durch directe Umwandlung erhalten werden können. Da nun der Steinkohlentheer bekanntlich Benzol enthält, so vermuthete ich auch Styrolen in demselben. Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Um das Styrolen zu gewinnen, muss man die rohen Steinkohlentheeröle verarbeiten, bevor sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt worden sind. Man wandelt das Styrolen in Metastyrolen um und regenerirt es daraus wieder durch Hitze *). Ich erhielt auf diese Weise das reine Styrolen mit allen charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche diesen Kohlenwasserstoff auszeichnen.

II. Cymen, $C_{20}H_{14}$.

Die Bildung des Styrolen lässt sich von der polymeren Condensation des Acetylen ableiten oder einfacher durch die wechselseitige Einwirkung des freien Benzols und Acetylens, bei welcher sich zuerst Styrolen bildet, hierauf durch eine Reihe von Zersetzungen das Naphtalin und Anthracen. Die Bildung der Homologen des Benzol: des Toluen, Xylen und Cumolen in dem Steinkohlentheer ist nach ähnlicher Theorie zu erklären wie die Einwirkung des Benzol im statu nascendi

---

*) Genauere Angaben hierüber finden sich Ann. de Chimie et de Physique. 4. serie. t. **12**, octobre 1867.

auf nascirendes Formen bei der trockenen Destillation. Dieselbe Theorie deutet ausserdem noch auf das Cymen oder Tetramethylbenzol.

Bis vor Kurzem war die Anwesenheit des Cymen in dem Steinkohlentheer ohne Zweifel, man hatte dem mit diesen Namen bezeichneten Körper einen bei 170° liegenden Siedepunkt gegeben. Neuerdings ist durch eine Reihe von Untersuchungen von Beilstein und Koegler nachgewiesen worden, dass der bei ungefähr 166° siedende Kohlenwasserstoff aus den Steinkohlentheerölen identisch mit dem Cumolen, $C_{18}H_{12}$, ist. Einen anderen Kohlenwasserstoff aus derselben Reihe mit höherem Aequivalent konnten sie nicht gewinnen.

Dennoch ist in dem Steinkohlentheer wirklich Cymen vorhanden. Man kann es erhalten, wenn man fractionirte Destillation mit Fällung durch Pikrinsäure verbindet, durch welche letztere das beigemengte Naphtalin entfernt wird. Es ist eine bei 180° siedende Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom u. s. w. die gewöhnlichen Zersetzungen der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe zeigt. Um seine Constitution festzustellen, wendete ich die von mir beschriebene Reductionsmethode an *). Ich erhitzte Cymen mit 80 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280°. Hierdurch verwandelte es sich fast gänzlich in Decylenhydrür, $C_{20}H_{22}$, das zwischen 155 und 160° siedet,

$$C_{20}H_{14} + 4H_2 = C_{20}H_{22}.$$

Durch diese Umwandlung unterscheidet sich das Tetramethylbenzol von den metameren Kohlenwasserstoffen wie Aethylxylen, Propyltoluen u. s. w., welche nur theilweise in Decylenhydrür umgewandelt werden würden, da sich ein anderer Theil zersetzt und gesättigte Hydrüre erzeugt, welche den beiden erzeugenden Kohlenwasserstoffen entsprechen.

III. Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$.

Es finden sich in der That im Steinkohlentheer Kohlenwasserstoffe, welche theils durch wechselseitige Einwirkung, theils durch Wirkung auf den Wasserstoff entstanden sind, wie sich voraussehen liess, so die Derivate von den unge-

---

*) Dies. Journ. **104**, 103.

sättigten Kohlenwasserstoffen (carbures incomplets) wie Naphtalin, Acenaphten und Anthracen.

Wenn man Naphtalin der Einwirkung wasserstoffabgebender Agentien und speciell der Jodwasserstoffsäure oder auch der successiven Behandlung mit Kalium und Wasser aussetzt, so wandelt es sich in das Hydrür, $C_{20}H_{10}$, um,

$$C_{20}H_8 + H_2 = C_{20}H_{10}.$$

Es liess sich also die Existenz dieses Hydrürs im Steinkohlentheer voraussehen, überdiess auch insofern, als dieses Hydrür ein polymerer Körper des Acetylen ist.

Man kann das Naphtalinhydrür auch daraus gewinnen, auf dieselbe Weise wie das Cymen, nur dass man die schweren Oele in Arbeit nimmt. Dieser Kohlenwasserstoff siedet bei ungefähr 250°, besitzt einen starken unangenehmen Geruch, löst sich in rauchender Salpetersäure, in rauchender und selbst in gewöhnlicher Schwefelsäure. Durch Brom wird es angegriffen, dagegen wird eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure nicht davon gefällt u. s. w.

Es besitzt eine höchst charakteristische Eigenschaft, es wird nämlich beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre bis zur Rothgluth das Naphtalin daraus regenerirt.

Meine Versuche führten mich überdiess zu der Annahme, dass in den schweren Steinkohlentheerölen noch ein anderes flüssiges Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{12}$, existirt, was dem Naphtalinperchlorür entspricht. Auch finden sich darin ein Acenaphtenhydrür, $C_{24}H_{12}$, eine bei ungefähr 260° siedende Flüssigkeit und ein Anthracenhydrür, $C_{28}H_{14}$, eine Flüssigkeit bei ungefähr 285° siedend u. s. w.

IV. Fluoren.

Das Fluoren ist ein neuer krystallisirbarer Kohlenwasserstoff, der sich beim Rectificiren der schweren Steinkohlentheeröle abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird er rein erhalten. Das Fluoren schmilzt bei 113° und siedet bei 305°. Hierdurch unterscheidet es sich von allen bekannten Kohlenwasserstoffen. Es löst sich leicht in siedendem, wenig in kaltem Alkohol. Die Analysen gaben 93,5 bis 94 p.C. Kohlenstoff und 6,5 bis 6,2 p.C. Wasserstoff, also fast

dieselben Zahlen wie die Mehrzahl der pyrogenen Kohlenwasserstoffe. Ich wage daher nicht eine Formel für das Fluoren aufzustellen.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jod und Kalium wirken auf ähnliche Weise auf dasselbe wie auf die übrigen pyrogenen festen Kohlenwasserstoffe. Die Lösung in Schwefelsäure ist fast ungefärbt wenn die Säure rein ist. Dagegen färbt die geringste Spur einer salpetrigsauren Verbindung die Lösung grün und mehr davon violett. Ich habe mich überzeugt, dass die grünen, blauen und violetten Farben, welche die schwefelsauren Lösungen verschiedener pyrogener Kohlenwasserstoffe zeigen, von der Gegenwart einer Spur salpetrigsaurer Verbindungen abhängen.

Das Fluoren bildet mit Pikrinsäure eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die sich in Steinkohlentheeröl leicht löst, durch Alkohol aber zersetzt wird. Mit dem neuen Reagens von Fritzsche*) bildet das Fluoren rhomboidale gelbe Blättchen, welche einen Stich ins Bräunliche zeigen. Sie sind jedoch kastanienfarben, wenn man sie an den Kanten unter dem Mikroskop betrachtet.

Das Fluoren bildet sich bei der Zersetzung des Reten durch Hitze neben Anthracen und bei einigen anderen pyrogenen Reactionen.

V. Acenaphten, $C_{24}H_{10}$ (Acetylonaphtalin).

Das Acenaphten ist ein schön krystallisirender Kohlenwasserstoff, welchen ich in dem Steinkohlentheer entdeckt und auch künstlich durch Reaction von freiem Naphtalin auf Aethylen bei Rothglühhitze dargestellt habe:

$$C_{20}H_8 + C_4H_4 = C_{24}H_{10} + H_2.$$

Auch entsteht das Acenaphten durch secundäre Reactionen bei der Einwirkung des Benzols auf Aethylen und Acetylen. Das Verfahren, welches ich zur Darstellung des Acenaphten aus dem Steinkohlentheer angewendet habe, ist in meiner Abhandlung beschrieben. Die Formel des Acenaphtens wurde nach Analyse desselben und seiner pikrinsauren Verbindung $C_{24}H_{10},C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$ aufgestellt.

---

*) Dies. Journ. **101**, 333.

Es bildet farblose glänzende Nadeln oder Blättchen, welche an beiden Enden zwei schräge Flächen tragen. Die Krystalle erreichten einigemale eine Länge von 8—10 Cm. Der Geruch des Acenaphtens ist ähnlich dem des Naphtalin, nur schwächer und weniger aromatisch. Sowohl in festem als in geschmolzenem Zustand ist es dichter als Wasser von derselben Temperatur. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°; der Siedepunkt zwischen 284 und 285°. Es ist in siedendem Alkohol leicht auflöslich; die erkaltete Lösung enthält aber nur etwa 1 p.C. Acenaphten.

Es verbindet sich mit Pikrinsäure und bildet orangegelbe Nadeln, ähnlich dem chlorchromsauren Kali. Ihre Formel ist oben angegeben.

Rauchende Schwefelsäure und selbst die gewöhnliche lösen das Acenaphten und bilden damit eine gepaarte Säure, deren Salze äusserst löslich in Wasser sind. Mit rauchender Salpetersäure erhielt ich das Binitroacenaphten, $C_{24}H_8(NO_4)_2$, welches in feinen gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkohol fast unlöslich sind. Geschmolzenes Acenaphten wird von Natrium nicht verändert; dagegen bildet sich durch *Kalium* das Kaliumacenaphten, $C_{24}H_9K$, unter Entwickelung von Wasserstoff.

Durch Brom wird das Acenaphten heftig angegriffen; wenn man gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet, erhält man eine Bromverbindung, $C_{24}H_{10}Br_6$.

Die Einwirkung des Jod ist die merkwürdigste. Erwärmt man Acenaphten mit demselben über freiem Feuer oder auch im Wasserbade, so wird der Kohlenwasserstoff in einen polymeren braunen zähen Körper umgewandelt.

Es wirkt also hier das Jod ähnlich wie bei dem Styrolen und mehreren anderen Kohlenwasserstoffen. Diese Reactionen lassen sich mit denen vergleichen, welche das Jod auch mit Schwefel und Phosphor hervorbringt.

Von Jodwasserstoffsäure wird das Acenaphten über 100° angegriffen, unter Freiwerden von Jod und Bildung eines flüssigen Hydrürs, welches bei ungefähr 270° siedet ($C_{24}H_{12}$?). Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, entstehen aus

dem Acenaphten als Hauptproducte Naphtalinhydrür und Aethylenhydrür,

$$C_{24}H_{10} + 3H_2 = C_{20}H_{10} + C_4H_6.$$

Die grösste Wasserstoffaufnahme wird bei Anwendung von 80 Th. Jodwasserstoffsäure erzielt; man erhält hierbei als Hauptproduct Decylenhydrür,

$$C_{24}H_{10} + 9H_2 = C_{20}H_{22} + C_4H_6.$$

Nach den analytischen und synthetischen Versuchen muss man dem Acenaphten folgende Formel ertheilen: $C_4H_2(C_{20}H_8)$. Es ist eine Verbindung von Naphtalin mit Acetylen, ähnlich wie das Styrolen als Verbindung von Benzol mit Acetylen zu betrachten ist: $C_4H_2(C_{12}H_6)$. Diese Formel zeigt deutlich den Unterschied zwischen dem Acenaphten und dem isomeren Phenyl, welches aber von 2 Mol. Benzol durch Substitution des Wasserstoffs $C_{12}H_4(C_{12}H_6)$ aus $C_{12}H_4(H_2)$ sich ableitet. Die Formel entspricht den Reactionen und der Sättigungscapacität des Acenaphten nach der neuen Theorie der aromatischen Körper.

VI. Anthracen, $C_{28}H_{10}$.

Mit diesem Namen bezeichne ich einen auf folgende Weise erhaltenen Kohlenwasserstoff. Es werden die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers, welche weniger leicht flüchtig sind als das Naphtalin, destillirt und das über 340° bis zum Siedepunkte des Quecksilbers und vielleicht ein wenig höher Uebergehende gesondert aufgefangen. Das Product wird wieder destillirt bis das Thermometer 350° zeigt. Der grösste Theil des in der Retorte befindlichen Rückstands besteht jetzt aus Anthracen. Die Masse wird 4—5 Mal aus leichtem Steinkohlenöl umkrystallisirt. Das letzte Product lässt man 1 Mal aus Alkohol krystallisiren. Zuletzt sublimirt man den Kohlenwasserstoff aus einer Retorte, die wenig über den Schmelzpunkt der Masse erhitzt werden darf. Man erhält auf diese Weise einen in blendend weissen rhomboidalen Tafeln krystallisirten Kohlenwasserstoff, welche oftmals an zwei Enden abgestumpft sind, was ihnen das Ansehen von hexagonalen Krystallen giebt. Es besitzt im vollständig reinen Zustande eine violette Fluorescenz. Sein Siedepunkt

liegt nahe dem des Quecksilbers, der des Festwerdends bei ungefähr 210°. Das Anthracen erleidet, glaube ich, unter dem Einflusse der Hitze eine ähnliche Veränderung wie der Schwefel, Phosphor und das Styrolen.

Der Körper besitzt die Formel $C_{28}H_{10}$; seine Reactionen und allgemeinen Eigenschaften sind die des Anderson'schen Anthracens und es scheint mir mit einem kürzlich von Fritzsche untersuchten Kohlenwasserstoff identisch, welcher mit dem neuen Reagens von Fritzsche röthlich-violette rhomboidale Blättchen giebt. Dieselben Blättchen können erhalten werden mit dem von mir aus dem Steinkohlentheer ausgezogenen Kohlenwasserstoff, aber nur bei vollständiger Reinheit. Bei meinen ersten Versuchen, welche ich mit dem von Fritzsche selbst erhaltenen Reagens anstellte, beobachtete ich bei mehreren Wiederholungen Stückchen von Anthracen, die bei 210° schmolzen, die gewöhnlichen Eigenschaften besassen, aber blaue Tafeln lieferten. Dieser Umstand liess mich über die Identität des Anthracens und des Kohlenwasserstoffs von Fritzsche zweifeln; seitdem aber habe ich gefunden, dass ein einmaliges Krystallisiren aus Alkohol genügt, um einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, der die röthlich-violetten Tafeln ohne jede Beimischung liefert. Auch ist es mir in der letzten Zeit gelungen, dieselben Blättchen mit ihrer charakteristischen Färbung zu erhalten, sowohl aus Anthracen, welches ich durch pyrogene Zersetzung des Toluen erhalten hatte, als auch aus solchem, welches durch die Reaction von Benzol auf Styrolen entstanden war. Auch Anthracen, welches nach der Limpricht'schen Methode durch Zersetzung des Chlortoluen mit Wasser dargestellt worden war, gab die Reaction.

Bei Wiederholung der Versuche mit vollkommen reinem Anthracen, welche ich vor kurzem mit einem unreinem Producte und Jodwasserstoffsäure angestellt habe, kam ich genau zu denselben Resultaten; es bildeten sich die Hydrüre $C_{28}H_{30}$ und $C_{14}H_{16}$. In Bezug hierauf verweise ich auf meine oben citirte Abhandlung, in welcher überdiess die Versuche, welche zur Feststellung der Formel und Constitution des Anthracens, $C_4H_2(C_{12}H_4[C_{12}H_4])$, dienten, genau angeführt sind.

Das Vorkommen des Acenaphtens und Anthracens in dem Steinkohlentheer, ebenso wie die künstliche Bildung des Acenaphtens aus freiem Naphtalin und Aethylen und die Synthese des Anthracens, theils nur aus freiem Styrolen und Benzol, theils aus Toluen allein, liefern eine neue Stütze für die von mir ausgesprochenen Gesetze, welche bei den directen und wechselseitigen Einwirkungen der Kohlenwasserstoffe gelten. Die von mir beobachteten Reactionen zwischen dem Benzol und Aethylen sind die Typen einer Menge ähnlicher Reactionen, die zuerst zwischen den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen, aus den ersten ihrer Zersetzungsproducte, wie Styrolen, Naphtalin, Phenyl, Anthracen, Chrysen u. s. w. sich geltend machen, dann aber auch zwischen diesen neuen Kohlenwasserstoffen selbst, welche zu zweien, zu dreien u. s. w. auf einander wirken.

VII.

Ueber die Chinongruppe.

Graebe hat durch eine Reihe von Versuchen genauere Einsicht in die Constitution des Chinons zu gewinnen gesucht und ist zu dem Resultate gelangt, dass alle Derivate am genügendsten dadurch erklärt werden, dass man das Chinon als ein Benzol ansieht, in welchem 2H durch 2Θ ersetzt sind, also $\text{Є}_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right.$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 1).

Gechlortes Chinon. Die Darstellung des Chloranils*) hat der Vf. dahin verbessert, dass er krystallisirten Phenylalkohol

*) Unter *Chloranil* versteht der Vf. nach seiner ausdrücklichen Erklärung nicht die von mir mit diesem Namen bezeichnete Verbindung, welche später als Tetrachlorchinon erkannt worden ist, sondern vielmehr das Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon, welches man direct durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Phenol und andere aromatische Verbindungen erhält und welches auch aus Salicin erhalten wird. Der Vf. kann nicht meinen, dass auch die von mir mit dem Namen Chloranil belegte und mehrfach analysirte Verbindung nur ein Gemenge gewesen sei. Es wird daher der Name Chloranil, welcher

mit 4 Th. chlorsauren Kalis mischte und das Gemenge in mit gleichem Volum Wasser verdünnte rohe Salzsäure eintrug. Bei gelindem Erwärmen bilden sich rothe Krystalle, die bei weiterem Zusatz von chlorsaurem Kali gelb werden. Diese reinigt man, nachdem sie zuvor mit Wasser gewaschen sind, durch kalten Alkohol von schmierigen Beimengungen und unterwirft sie nachher einer Scheidung, denn sie bestehen aus Tetra- und viel Tri-Chlorchinon. Die beste Methode zur Scheidung ist die Ueberführung derselben in die entsprechenden Hydroverbindungen mittelst schwefliger Säure und Auskochen der weissen Krystallmasse mit Wasser, wobei Trichlorhydrochinon in Lösung geht und die Tetraverbindung zurückbleibt. Letztere hält aber hartnäckig vom Trichlorhydrochinon zurück. Beide kann man in Tri- resp. Tetra-Chlorchinon zurück verwandeln, indem man sie mit Salpetersäure behandelt.

Tetrachlorchinon und *Phosphorchlorid*, mit gleichem Theil Phosphoroxychlorid vermengt, in zugeschmolzenen Röhren bis 200° erhitzt, liefern eine mit langen Nadeln durchsetzte gelbe Flüssigkeit. Letztere besteht aus Phosphoroxychlorid mit etwas PCl_5, die Krystalle aus H. Müller's Perchlorbenzol. Die Zersetzung findet demnach so statt: $\text{Є}_6Cl_4\Theta_2 + 2PCl_5 = \text{Є}_6Cl_6 + 2P\Theta Cl_3 + Cl_2$.

Tetrachlorchinon und *Chloracetyl*, bis 180° erhitzt, verwandeln sich in glänzende Krystalle von 245° C. Schmelzpunkt und der Zusammensetzung $\text{Є}_6Cl_4(\Theta\,.\,\text{Є}_2H_3\Theta)_2$, d. h. *Biacetyltetrachlorhydrochinon*, welches ebenfalls aus Chloracetyl und Tetrachlorhydrochinon erhalten werden kann (s. unten). Diese Reaction veranschaulicht der Vf. durch folgende Gleichungen:

$$\text{Є}_6Cl_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right> + \text{Є}_2H_3\Theta\,.\,Cl = \text{Є}_6Cl_4\left\{\begin{matrix}\Theta\,.\,\text{Є}_2H_3\Theta\\\Theta\,.\,Cl\end{matrix}\right. .$$

$$\text{Є}_6Cl_4\left\{\begin{matrix}\Theta\,.\,\text{Є}_2H_3\Theta\\\Theta\,.\,Cl\end{matrix}\right. + \text{Є}_2H_3\Theta Cl = \text{Є}_6Cl_4\left\{\begin{matrix}\Theta\,.\,\text{Є}_2H_3\Theta\\\Theta\,.\,\text{Є}_2H_3\Theta\end{matrix}\right. + Cl_2.$$

---

bisher eine ganz bestimmte Verbindung bezeichnete, von dem Vf. zur Bezeichnung eines Gemenges gebraucht, wie es scheint nur aus dem Grunde, weil dieses Gemenge dem Chloranil ähnlich aussieht und von Einigen für reines Chloranil gehalten worden ist. Erdmann.

Aus dem Trichlorchinon entsteht durch Chloracetyl auch Tetrachlorhydrochinonbiacetyl und diese Umwandlung wird so veranschaulicht:

$$\text{Є}_6\mathrm{Cl_3H}\left\{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix}\right> + \text{Є}_2\mathrm{H_3}\Theta.\mathrm{Cl} = \text{Є}_6\mathrm{HCl_3}\left\{\begin{matrix}\Theta.\text{Є}_2\mathrm{H_3}\Theta \\ \Theta.\mathrm{Cl}\end{matrix}\right. ;$$

$$\text{Є}_6\mathrm{HCl_3}\left\{\begin{matrix}\Theta.\text{Є}_2\mathrm{H_3}\Theta \\ \Theta.\mathrm{Cl}\end{matrix}\right. = \text{Є}_6\mathrm{Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta.\text{Є}_2\mathrm{H_3}\Theta \\ \Theta.\mathrm{H}\end{matrix}\right. \text{ und}$$

$$\text{Є}_6\mathrm{Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta.\text{Є}_2\mathrm{H_3}\Theta \\ \Theta.\mathrm{H}\end{matrix}\right. + \text{Є}_2\mathrm{H_3}\Theta\mathrm{Cl} = \text{Є}_6\mathrm{Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta.\text{Є}_2\mathrm{H_3}\Theta \\ \Theta.\text{Є}_2\mathrm{H_3}\Theta\end{matrix}\right. + \mathrm{HCl}.$$

Chloranil in Alkohol oder Essigsäure gelöst und mit schwefliger Säure behandelt giebt nicht, wie Hesse anführt, äthylirtes oder acetylirtes Tetrachlorhydrochinon, sondern nichts als ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon, von denen ersteres vom letztern durch kochendes Wasser sich trennen lässt.

Dass die Hydrochinone als Bioxybenzole $\text{Є}_6\mathrm{H_4}\left\{\begin{matrix}\Theta\mathrm{H} \\ \Theta\mathrm{H}\end{matrix}\right.$ anzusehen seien, dafür sprechen die Verbindungen, in denen die beiden Wasserstoffatome durch Metalle oder organische Radicale ersetzt sind. Solcher Verbindungen hat der Vf. folgende dargestellt:

Kaliumtetrachlorhydrochinon, $\text{Є}_6\mathrm{Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta\mathrm{K} \\ \Theta\mathrm{K}\end{matrix}\right.$. Löst man Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge, so bleibt bei Luftabschluss die Lösung farblos, sonst wird sie schnell rothbraun und geht in chloranilsaures Kali über, ($2\text{Є}_6\mathrm{Cl_4}(\Theta\mathrm{K})_2 + 2\mathrm{H_2}\Theta + 2\Theta = 4\mathrm{HCl} + 2\text{Є}_6\mathrm{Cl_2}(\Theta\mathrm{K})_2\left\{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix}\right.$. Wegen der leichten Veränderlichkeit ist die Verbindung nicht wohl rein zu erhalten, dass sie aber obige Zusammensetzung besitzt, lehrt ihre Umwandlung durch Jodäthyl in

Tetrachlorhydrochinonbiäthyläther, $\text{Є}_6\mathrm{Cl_4}\left\{\begin{matrix}\Theta.\text{Є}_2\mathrm{H_5} \\ \Theta.\text{Є}_2\mathrm{H_5}\end{matrix}\right.$, lange farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, reichlich in kochendem Alkohol und Aether löslich, unzersetzt flüchtig. Schmelzpunkt 112°. Diese gegen Kalilauge und Salpetersäure beständige Verbindung wird durch Jodwasserstoffsäure wieder in Tetrachlorhydrochinon zurückgeführt, indem Jodäthyl entsteht.

Biacetyltetrachlorhydrochinon, $\text{€}_6Cl_4\left\{\begin{matrix}\Theta\,.\,\text{€}_2H_3\Theta\\ \Theta\,.\,\text{€}_2H_3\Theta\end{matrix}\right.$, bildet sich sofort beim Zusammentreffen beider Constituenten. Es sind lange farblose sublimirbare Nadeln von 245° Schmelzpunkt, nicht in Wasser, sehr wenig in kaltem, besser in siedendem Alkohol löslich.

Tetrachlorhydrochinon und *Phosphorchlorid* liefern Perchlorbenzol und Phosphoroxychlorid, $\text{€}_6Cl_4(\Theta H)_2 + 2PCl_5 = \text{€}_6Cl_6 + 2P\Theta Cl_3 + 2HCl$, eine Reaction, welche zeigt, dass in den aromatischen Bioxyverbindungen an die Stelle der Hydroxyle Chlor eingeführt werden kann.

Trichlorchinon, auf obige Art gewonnen, hatte die von Städeler beschriebenen Eigenschaften, nur der Schmelzpunkt war etwas höher 164—166°.

Es wird durch Phosphorchlorid bei 200° in Perchlorbenzol verwandelt, Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff sind Nebenproducte, daher die Zersetzung so:

$$\text{€}_6Cl_3H\Theta_2 + 2PCl_5 = \text{€}_6HCl_5 + 2P\Theta Cl_3 + 2Cl\,;$$
$$\text{€}_6HCl_5 + Cl_2 = \text{€}_6Cl_6 + HCl.$$

Trichlorchinon und Kalilauge liefern nach Städeler rothe Nadeln, nach dem Vf. chloranilsaures Kali, wie das Tetrachlorchinon, $\text{€}_6HCl_3\Theta_2 + 2KH\Theta = \text{€}_6Cl_2(\Theta K)_2 + HCl + H_2$. Daneben entsteht eine braune amorphe Substanz, wohl ein Reductionsproduct.

Trichlorhydrochinon. Die glänzenden Prismen werden an der Luft schnell trübe, lösen sich unter vorgängigem Schmelzen reichlich in Wasser und bilden dann häufig übersättigte Lösungen, die lange an der Luft stehend bräunlich werden. In Alkohol und Aether ist die Verbindung sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 134°, auch nach Sublimation und Umkrystallisiren. Es ist durchaus kein Gemenge von gleichen Aequivalenten Bi- und Tetrachlorhydrochinon, sondern eine homogene Substanz $\text{€}_6HCl_3\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$.

Durch ungenügende Salpetersäure oxydirt, giebt es statt Trichlorchinon bisweilen *Hexachlorchinhydron*,

$\text{€}_6HCl_3\left\{\begin{matrix}\Theta\quad\Theta\\ \Theta H\Theta H\end{matrix}\right\}\text{€}_6HCl_3$, in langen schwarzen Nadeln.

Gegen Kalilauge verhält sich das Trichlorhydrochinon analog wie die Tetraverbindung (s. oben) und mit Jodäthyl erhält man aus der Kaliverbindung

Biäthyl-Trichlorhydrochinon, $C_6HCl_3\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$, lange bei 68,5° schmelzende Nadeln.

Biacetyl-Trichlorhydrochinon, $C_6HCl_3\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}\right.$, entsteht wie die entsprechende Tetraverbindung und gleicht dieser. Schmelzpunkt 153°. Unverändert in langen Nadeln sublimirbar.

Durch Phosphorchlorid verwandelt sich das Trichlorhydrochinon in ein Gemisch von Penta- und Hexachlorbenzol, durch Wasserstoff im Statu nascendi scheint sich ein wenig Bichlorhydrochinon zu bilden, sonst bleibt es unverändert.

Die *Chloranilsäure* Erdmann's ist nach dem Vf. Bichlorbioxychinon, $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}O_2\\(OH)_2\end{matrix}\right.$, denn man erhält aus ihr durch Reduction Bichlortetroxybenzol, $C_6Cl_2(OH)_4$, d. h. Koch's Hydrochloranilsäure.

Durch Einwirkung von Chloracetyl verwandelt sie sich in $C_6Cl_2(O.C_2H_3O)_4$, d. h. *Bichlortetracetoxylbenzol*, das erste Tetraoxysubstitut der aromatischen Reihe.

Chloranilsaures Kali giebt mit Phosphorchlorid, wie Koch schon fand, Tetrachlorchinon, $C_6Cl_2\left\{\begin{matrix}O_2\\(OK)_2\end{matrix}\right. + 2PCl_5 = C_6Cl_4O_2 + 2POCl_3 + 2KCl$, mit mehr als $4PCl_5$ Perchlorbenzol.

Die *Hydrochloranilsäure* (Bichlortetroxybenzol), gewann Koch am schnellsten durch Erhitzen der Chloranilsäure mit concentrirter schwefeliger Säurelösung bei 100°, ferner durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure, am langsamsten durch Reduction mittelst Natriumamalgam in schwach sauer zu erhaltender Flüssigkeit. Sie krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die feucht sich schnell an der Luft schwärzen, trocken beständig sind. Sie löst sich leicht in warmem Wasser, Alkohol, Aether und Essig, röthet schwach Lakmus, giebt mit

Alkalien anfangs farblose, dann rothe Lösung und schliesslich Krystalle von chloranilsaurem Salz.

Das oben erwähnte Bichlortetracetoxylbenzol (Tetracetylhydrochloranilsäure) bildet sehr beständige, farblose, in Wasser unlösliche Nadeln, die in siedendem Alkohol sich lösen, bei 235° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Kalte Kalilauge zersetzt es nicht, kochende langsam in essigsaures und chloranilsaures Kali.

Tetrachlortetraoxychinhydron nennt der Vf. eine Verbindung, die häufig bei der Reduction der Chloranilsäure durch schweflige Säure auftritt, wenn man nicht lange genug erwärmt hatte. Sie besteht aus feinen schwarzen Nadeln, $\Theta_6Cl_2(\Theta H)_2\left\{\begin{matrix}\Theta & - & \Theta \\ \Theta H & & \Theta H\end{matrix}\right\}\Theta_6Cl_2(\Theta H)_2$, die durch schweflige Säure in Hydrochloranilsäure, durch Oxydationsmittel in Chloranilsäure übergehen. Sie gehören in die Reihe des Chinhydrons (grünen Hydrochinons) $\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta & - & \Theta \\ \Theta H & & \Theta H\end{matrix}\right\}\Theta_6H_4$.

Sulfosäuren aus Tetrachlorchinon.

In Bezug auf die bisweilen auftretende Meinungsverschiedenheit darüber, ob eine Sulfosäure mit organischem Radical sich von der schwefligen oder der Schwefelsäure ableite, sind die vom Tetrachlorchinon entstehenden Sulfosäuren Hesse's lehrreich, weil sie mittelst schwefligsauren Kalis gewonnen wurden. Der Vf. hat auch noch andere Radicale in schwefligsaures Kali eingeführt und spricht die Ansicht über jene Art Säuren aus, dass man, die schweflige Säure als aus $H(S\Theta_2 . \Theta H)$ bestehend angenommen, in den von ihr derivirenden Sulfosäuren das an den Schwefel gebundene Wasserstoffatom durch ein organisches Radical ersetzt finden werde; bei der Schwefelsäure von analoger Constitution $\Theta H(S\Theta_2 . \Theta H)$ werde in solchen Fällen das Hydroxyl durch ein organisches Radical vertreten.

Bichlorhydrochinonbisulfosäure, $\Theta_6\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2 \\ Cl_2 \\ (S\Theta_3H)_2\end{matrix}\right.$. Diese von Hesse zuerst dargestellte und als Bichlorbisulfosalicylsäure, $\Theta_6Cl_2S_2H_4\Theta_7$, betrachtete Säure ist schon von Greiff richtig

mit 1Θ mehr versehen und in die Chinongruppe verwiesen worden. Der Vf. hat sie noch einmal analysirt und mit Greiff übereinstimmende Resultate erhalten. Die Entstehung der Säure veranschaulicht die Gleichung:

$$\text{Є}_6\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl_4\end{matrix}\right. + 3H(S\Theta_3K) = \text{Є}_6\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ Cl_2\\ (S\Theta_3K)_2\end{matrix}\right. + 2HCl + OH(S\Theta_3K).$$

Thiochronsäure, $\text{Є}_6\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta(S\Theta_3H)\\ (S\Theta_3H)_4\end{matrix}\right.$, erhielt Hesse durch Eintragen von Chloranil in saures schwefligsaures Kali. Es ist besser, neutrales Salz anzuwenden, um die gleichzeitige Bildung von der vorigen Säure möglichst zu vermeiden. Das aus Wasser umkrystallisirte und mit Alkohol mehrmals ausgekochte thiochronsaure Kali hat bei 130° getrocknet die Zusammensetzung $\text{Є}_6HS_5K_5\Theta_{17} + H_2\Theta$ und das lufttrockene Salz enthält ausserdem noch $3H_2\Theta$. Es wird gebildet, indem aus dem Tetrachlorchinon sämmtliche Chloratome durch je $(S\Theta_3K)$ ersetzt werden und zu dem so entstandenen Product $\text{Є}_6\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ (S\Theta_3K)_4\end{matrix}\right.$ sich noch 1 Mol. Kalibisulfat addirt. Die obige Formel soll andeuten, dass durch den letzteren Hinzutritt die Chinonsauerstoffatome von einander getrennt werden. — Andere Salze, ausser einem leichtzersetzlichen Barytsalze, konnte der Vf. zur Feststellung der Formel nicht gewinnen.

Durch Erhitzen mit Wasser bis 140° zerfällt das thiochronsaure Kali in Kalibisulfat und hydrochinonbisulfosaures Kali; eben so beim Kochen mit Salzsäure oder bei Einwirkung von reducirenden Substanzen (wie Zink, Natriumamalgam). S. unten das Weitere.

Durch Einwirkung von Alkalien erhielt Hesse euthiochronsaures Kali und schwefligsaures Kali.

Die *Euthiochronsäure*, welche nach Hesse aus $\text{Є}_5H_4S_2\Theta_8$, nach Greiff aber aus $\text{Є}_6H_6S_2\Theta_{10}$ besteht, ist nach dem Vf.

$\text{Є}_6H_4S_2\Theta_{10} = \text{Є}_6\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ (\Theta H)_2\\ (S\Theta_3H)_2\end{matrix}\right.$, d. h. *Bioxychinonbisulfosäure*, denn

sie wird durch reducirende Mittel in ein Hydrochinonderivat übergeführt (s. unten Tetraoxybenzolbisulfosäure).

Das *euthiochronsaure Kali* bildet gewöhnlich mikroskopische, bisweilen ziemlich grosse Krystalle, $\mathrm{C_6K_4S_2O_{10}} + 2\mathrm{H_2O}$, die bei 170° noch $1\mathrm{H_2O}$ zurückhalten.

Das *Barytsalz*, welches lufttrocken $4\mathrm{H_2O}$ enthält und nach Hesse und Greiff bei 130° nur $1\mathrm{H_2O}$ verliert, wird bei 170° wasserfrei. Es scheidet sich als amorpher gelber Niederschlag aus, wird aber beim Stehen krystallinisch.

Das *Silbersalz* verliert bei 100° nichts am Gewicht und hat dann die Zusammensetzung $\mathrm{C_6Ag_4S_2O_{10}}$. Es ist schwer von einem Kaligehalt zu befreien.

Tetraoxybenzolbisulfosäure (Hydroeuthiochronsäure), bildet sich bei der Behandlung von euthiochronsaurem Kali mit Zinn und Salzsäure. Die farblose Lösung liefert beim Verdampfen schöne farblose Prismen, $\mathrm{C_6}\left\{\begin{matrix}\mathrm{(OH)_4}\\ \mathrm{(SO_3K)_2}\end{matrix}\right. + \mathrm{H_2O}$, des *Kalisalzes*, welche aus der Mutterlauge gewonnen, sofort gelbroth werden. Trocken ist es beständig, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich. Die Lösungen werden an der Luft schnell roth und reduciren die Nitrate des Silbers und Quecksilberoxyduls sofort, indem sie wieder in euthiochronsaures Salz übergehen. — Das *Natronsalz*, $\mathrm{C_6}\left\{\begin{matrix}\mathrm{(OH)_4}\\ \mathrm{(SO_3Na)_2}\end{matrix}\right. + 2\mathrm{H_2O}$, scheidet sich aus heisser Lösung in Prismen aus und verhält sich wie das vorige.

β-Hydrochinonbisulfosäure, auf oben angegebene Weise aus Thiochronsäure zu erhalten, ist verschieden von der durch Hesse aus Chinasäure und Schwefelsäure gewonnenen, die der Vf. desshalb als α-Hydrochinonbisulfosäure zu bezeichnen vorschlägt.

Die β-Hydrochinonbisulfosäure erhält man durch Zersetzung ihres Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen in gut ausgebildeten harten, zerfliesslichen Tafeln, $\mathrm{C_6}\left\{\begin{matrix}\mathrm{(OH)_2}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{(SO_3H)_2}\end{matrix}\right.$, leicht in Alkohol, kaum in Aether löslich und mit Eisenchlorid sich blau färbend.

Das *Kalisalz*, $C_6H_4K_2S_2\Theta_8 + 4H_2\Theta$, scheidet sich in glänzenden erkennbaren zolllangen Prismen oder Tafeln aus, die im Exsiccator verwittern und sich gänzlich entwässern. In heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich, in Alkohol unlöslich, fällen sie Baryt- und Kalksalze nicht, Bleisalze weiss, reduciren Quecksilberchlorid zu Chlorür, Silbersalze zu Metall und Quecksilberoxydulnitrat zu Quecksilber. — Das *Kalksalz* ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in Tafeln.

Trichlorhydrochinonsulfosäure, $C_6\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ Cl_3\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right.$, erhält man durch Zersetzen ihres Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff. Sie krystallisirt im Exsiccator in langen Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether sich lösen, an feuchter Luft zerfliessen und mit Eisenchlorid sich blau färben.

Ihr *Kalisalz*, $C_6H_2Cl_3K\Theta_5 + H_2\Theta$, welches man durch Erhitzen von Trichlorchinon mit neutralem oder saurem Kalisulfit erhält, schiesst in mikroskopischen Krystallen an, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der Säure und ihrer anderen Salze.

Mit Kalilauge färbt sich die Lösung des Salzes roth und nach einiger Zeit scheiden sich Nadeln von *monochlorbioxychinonsulfosaurem* Kali aus. Diese bestehen aus $C_6\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl\\ (\Theta H)_2\\ S\Theta_3K\end{matrix}\right. +$ $2H_2\Theta$, lösen sich in Wasser leicht mit purpurrother Farbe, in Alkohol nicht. Mit Chlorcalcium giebt diese Lösung ein rothviolettes unlösliches Kalksalz, mit Salzsäure gelbe Krystalle eines sauren Kalisalzes, $C_6\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl\\ (\Theta H)_2\\ S\Theta_3K\end{matrix}\right.$, welches sich blutroth in Wasser löst.

Durch Zinn und Salzsäure verwandelt es sich in ein farbloses nicht näher untersuchtes Salz, durch Oxydations-

mittel wieder in das saure Kalisalz der Monochlorbioxychinonsäure.

Die Mutterlaugen von dem trichlorhydrochinonsulfosaurem Kali enthalten noch ein durch Kalilauge abscheidbares gelbes Salz, welches nichts anderes als euthiochronsaures Kali ist. Man kann also nicht nur aus dem Tetra- sondern auch aus dem Trichlorchinon direct zur Euthiochronsäure gelangen.

Die Schlusserörterungen des Vfs. erstrecken sich über die Frage, welche relative Stellung im Benzolkern die beiden Wasserstoffatome haben, die im Chinon durch Θ_2 repräsentirt sind und welches die Lage der Hydroxyle im Hydrochinon sei. Wir verweisen rücksichtlich dessen auf das Original und stellen hier noch übersichtlich die bekannten Abkömmlinge des Chinons nach den Formeln des Vfs. zusammen:

Trichlorchinon, $Є_6Cl_3H(\Theta_2)$,

Tetrachlorchinon, $Є_6Cl_4(\Theta_2)$,

Chloranilsäure (Bichlorbioxychinon), $Є_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(\Theta H)_2\end{matrix}\right.$,

Chloranilamid (Bichlorbiamidchinon), $Є_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(H_2N)_2\end{matrix}\right.$,

Chloranilaminsäure (Bichloramidoxychinon, $Є_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\H_2N\\\Theta H\end{matrix}\right.$,

Chloranilphenylamid (Bichlorbiphenylamidchinon),

$Є_6Cl_2\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(Є_6H_5 . HN)_2\end{matrix}\right.$,

Euthiochronsäure (Bioxychinonbisulfosäure), $Є_6\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(\Theta H)_2\\(S\Theta_3H)_2\end{matrix}\right.$,

Monochlorbioxychinonsulfosäure, $Є_6\left\{\begin{matrix}(\Theta_2)\\(\Theta H_2)\\Cl\\S\Theta_3H\end{matrix}\right.$,

Thiochronsäure, $C_6 \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta(S\Theta_3H), \\ (S\Theta_3H)_4 \end{matrix} \right.$

Trichlorhydrochinon, $C_6Cl_3H(\Theta H)_2$,

Tetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4(\Theta H)_2$,

β-Hydrochinonbisulfosäure, $C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} (\Theta H)_2 \\ (S\Theta_3H)_2 \end{matrix} \right.$,

Bichlorhydrochinonbisulfosäure, $C_6Cl_2 \left\{ \begin{matrix} (\Theta H)_2 \\ (S\Theta_3H)_2 \end{matrix} \right.$,

Trichlorhydrochinonsulfosäure, $C_6Cl_3 \left\{ \begin{matrix} (\Theta H)_2 \\ S\Theta_3H \end{matrix} \right.$,

Hydrochloranilsäure (Bichlortetroxybenzol), $C_6Cl_2(\Theta H)_4$,

Tetroxybenzolbisulfosäure, $C_6 \left\{ \begin{matrix} (\Theta H)_4 \\ (S\Theta_3H)_2 \end{matrix} \right.$,

Hexachlorchinhydron, $C_6Cl_3H \left\{ \begin{matrix} \Theta & - & \Theta \\ \Theta H & & \Theta H \end{matrix} \right\} C_6Cl_3H$,

Octochlorchinhydron, $C_6Cl_4 \left\{ \begin{matrix} \Theta & - & \Theta \\ \Theta H & & \Theta H \end{matrix} \right\} C_6Cl_4$,

Tetrachlortetraoxychinhydron,

$C_6Cl_2(\Theta H)_2 \left\{ \begin{matrix} \Theta & - & \Theta \\ \Theta H & & \Theta H \end{matrix} \right\} C_6Cl_2(\Theta H)_2$.

VIII.

Ueber die Darstellung der Catechusäure und deren Zusammensetzung.

Von

Dr. Julius Löwe.

Zu den verschiedenen aus der procentischen Zusammensetzung der Catechusäure bereits aufgestellten Formeln erscheint es wenig wünschenswerth noch eine neue hinzuzufügen, wenn durch diese nicht ein Ausdruck gewonnen wird, welcher sich der mit aller Sorgfalt ausgeführten Analyse am meisten nähert und Beziehungen zur Catechugerbsäure, dem Brenzcatechin und Catechuretin u. s. w. erkennen lässt. Da die erste Grundbedingung zur Erlangung eines genauen Re-

sultats die grösste Reinheit der zu analysirenden Substanz ist, so richtete ich meine Aufmerksamkeit zuerst auf die Reindarstellung der Catechusäure und gebe nachstehend die Mittheilung zu deren Gewinnung. Wie bis jetzt üblich, wurde der zerriebene Catechu mit kaltem destillirten Wasser erschöpft und der unlöslich gebliebene Rückstand auf einem Filter von Leinwand gesammelt und scharf ausgepresst; darauf der feste Rückstand in kochendem destillirten Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Leinwand filtrirt und das in einem gut zu verschliessenden Kolben gesammelte heisse Filtrat an einem kühlen dunklen Orte zur Krystallisation hingestellt. Nach mehreren Tagen hatte sich ein bräunlich gefärbter krystallinischer Bodensatz gebildet und die über diesem stehende gelbgefärbte klare Lösung konnte mittelst eines Hebers gut von der Ausscheidung getrennt werden. Das Ungelöste wurde im Kolben mit neuen Mengen destillirten Wassers übergossen und dann im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erhitzt; darauf die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und dann mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd *im Ueberschusse* versetzt. Der Kolben blieb so lange auf dem Wasserbade, bis der durch essigsaures Bleioxyd entstandene Niederschlag sich von der gelblich gefärbten Lösung schied, dann erst wurde filtrirt und der auf dem Filter bleibende Rückstand mit heissem Wasser abgewaschen. Das wieder in einem Kolben gesammelte hellgelbe Filtrat konnte heiss mit Schwefelwasserstoffgas zur Ausscheidung des Bleis zersetzt werden. Nach vollständiger Entfernung des letzteren aus der Auflösung wurde der Kolben, bedeckt mit einem Uhrglase, abermals im Wasserbade erhitzt, sowohl zur vollständigen Lösung der Catechusäure, als auch zu dem Zwecke, dass sich das Schwefelblei dichtet und eine schnelle Filtration ermöglicht. Das nach dem Auswaschen des Schwefelbleis in einem Kolben gesammelte Filtrat war farblos oder kaum gelblich und wurde nach luftdichtem Verschluss des Kolbens wieder zur Krystallisation an einen dunklen kühlen Ort gebracht. Nach ungefähr 36 Stunden zeigten sich nach diesem Verfahren perlmutterglänzende weisse Schüppchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit oder am Boden

des Gefässes und nach mehreren Tagen war die Krystallisation beendet. Die Catechusäure wurde dann wieder auf einem mit Essigsäure und Wasser ausgewaschenem Filter von Leinwand gesammelt, mit destillirtem Wasser abgewaschen, scharf ausgepresst und noch zweimal auf dieselbe Art, immer unter Zusatz von einem Tropfen reiner Essigsäure, aus destillirtem Wasser unter Verschluss umkrystallisirt. Der anfängliche Zusatz von Essigsäure zu der mit neutralem essigsauren Bleioxyd zu fällenden Lösung hat den Zweck: die Verbindung der Catechusäure mit Bleioxyd zum grössten Theile zu lösen, was schon in Folge der leichten Löslichkeit der frischgefällten Bleiverbindung durch ein schwach mit Essigsäure angesäuertes Wasser zu erreichen ist, denn eine mit wenig Essigsäure angesäuerte wässerige Lösung der reinen Catechusäure giebt mit neutralem essigsauren Bleioxyd keine Fällung. Minder lösend wirkt die Essigsäure auf die das Catechin begleitenden übrigen Stoffe. Auf mitgetheilte Art gewonnen, stellt die Catechusäure, feucht ausgepresst, eine vollständig weisse verfilzte Masse dar, die unter dem Mikroskope aus concentrisch gebildeten Nadeln sich zu erkennen giebt und welche unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure zu einer leicht zerreiblichen, erdigen, weissen Substanz austrocknet. Mit Wasser übergossen, zerfällt dieselbe wieder zu einem krystallinischen weissen Brei, welcher die ganze zugesetzte Flüssigkeit aufsaugt. Gegen Reagentien zeigt die mit neuen Mengen kalten Wassers verdünnte und von dem Ungelösten abfiltrirte Lösung folgendes Verhalten:

1) Aetzkali oder Aetznatron löst das in wenig Wasser suspendirte Pulver anfangs völlig farblos auf, nach kurzer Zeit bei Luftzutritt färbt sich die alkalische Flüssigkeit unter Bildung bräunlicher Streifen immer satter gelb und nimmt nach längerem Stehen die gelbrothe Farbe der Catechulösung an. Bei Neutralisation mit Essigsäure färbt sich die Lösung leichter gelb und giebt mit Leimlösung eine bräunliche, klebende Ausscheidung.

2) Neutrales Eisenchlorid erzeugt in der klaren wässerigen Lösung der Catechusäure anfangs eine chromoxydgrüne Farbe, später einen bräunlichen Niederschlag.

3) Eine Mischung von neutralem Eisenchlorid und essigsaurem Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt eine indigblaue Lösung, welche letztere sich jedoch in Kürze trübt und nach einiger Zeit einen schwärzlichen Niederschlag ausscheidet.

4) Quecksilberchlorid erzeugt eine milchweisse, lange suspendirt bleibende Fällung, die unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder verschwindet.

5) Mit essigsaurem Kupferoxyd bildet die farblose Catechusäure-Lösung anfangs nur eine schwach braune bis braunrothe Färbung, später erfolgt hingegen eine bräunliche flockige Ausscheidung.

6) Essigsaures Zinkoxyd bildet selbst nach längerem Stehen keine Fällung.

7) Salpetersaures Silberoxyd giebt anfangs keine sichtbare Reaction, später erfolgt Trübung der Auflösung unter Ausscheidung von metallischem Silber.

8) Saures chromsaures Kali erzeugt in der Auflösung der Catechusäure bald einen rothgelben Niederschlag.

9) Neutrales essigsaures Bleioxyd erzeugt anfangs eine weisse flockige, beim Stehen citronengelb werdende Fällung, die sich frisch ausgeschieden leicht in wenig Essigsäure farblos auflöst. Dieser Bleiniederschlag nimmt beim Auswaschen mit luftfreiem Wasser eine lederbraune Farbe an, zeigt sich jedoch an Farbe beständiger, wenn man ihn mit Wasser abwäscht, welches einen schwachen Gehalt von neutralem essigsauren Bleioxyd besitzt.

10) Mit Ferro- und Ferridcyankalium, mit Leimauflösung, Alkaloiden und Brechweinstein entstehen keine Fällungen.

Die unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure längere Zeit getrocknete Catechusäure zeigte bei längerem Erhitzen im Luftbade nicht über 105° C. keine bemerkbare Farbenveränderung, hingegen folgende Gewichtsverluste:

	I.	II.
Genommene Substanz	0,9390	0,7454
Nach dem Trocknen	0,8912	0,7074
Differenz	0,0478	0,0380
p.C.	5,090	5,098

Dieser Wassergehalt ist jedoch kein constanter, denn bleiben die Proben längere Zeit neben Schwefelsäure stehen, so vermindert sich auch das zwischen 100—105° entweichende Wasser, wie aus nachstehenden Bestimmungen sich ergiebt:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Genommen Substanz	0,9860	0,6756	1,2030	1,2030	1,2030
Nach dem Trocknen	0,9616	0,6446	1,1570	1,1570	1,1560
Differenz	0,0244	0,0310	0,0460	0,0460	0,0470
p.C.	2,474	4,590	3,823	3,82	3,906

Als die Probe No. I im Gewichte von 0,8912 Grm. nach dem Trocknen weitere 3 Stunden im Luftbade bei 105° C. erhitzt wurde, so wog sie darauf bei

105° = 0,8912 Grm.
120° = 0,8912 „
130° = 0,8912 „

also ergab sich beim Erhitzen bis 130° C. kein weiterer Gewichtsverlust.

Diese Probe nach dem Erhitzen auf 130° C. besass eine schwach rosa Farbe und löste sich in heissem Wasser blassroth auf. Ein Gewichtsverlust oder eine Gewichtszunahme in Folge von Oxydation konnte bei diesen Temperaturen und Substanzen nicht ermittelt werden. Im Allgemeinen wurde beobachtet, dass eine schwache gelbliche Färbung der Catechusäure erst bei der Temperatur von 110° C. eintritt, die jedoch bei Temperaturen über 110—130° C. wenig zunimmt. Beim Erhitzen der Catechusäure auf 200° C. tritt vollständige Zersetzung ein, die Masse färbt sich dunkelbraun, zeigt Schmelzung, ist beim Erkalten porös, leicht zerreiblich und in kaltem und heissem Wasser ganz unlöslich. In den verschiedenen Hand- und Lehrbüchern der Chemie ist der Schmelzpunkt der Catechusäure bei 217° C. angegeben (Gmelin **6**, 305; Gerhardt **3**, 998), in anderen bei 127° C. (Handwörterbuch **2**, 2. Abth.; Kolbe **3**, 2. Abth.), letztere Angabe ist offenbar ein Druckfehler, dessen ich hiermit Erwähnung thue. Der Schmelzpunkt der Catechusäure liegt jedoch auch nicht bei 217° C., da eine Zersetzung der Säure, wie angegeben, schon bei 200° C. erfolgt, sondern er liegt bei 160° C. Zur Ermittelung des-

selben bei Lufttemperatur wurde ein Kölbchen mit einer im Centrum ausgeschnittenen Glasplatte bedeckt. In diesen Ausschnitt passte genau ein dünnwandiges Reagensröhrchen, welches bis auf wenige Millimeter fast zum Boden des Kölbchens reichte; das letztere enthielt eine Probe der Catechusäure und ein feines Thermometer, welches mittelst eines Korkes lose in das Reagensröhrchen befestigt war und bis zu dessen Boden reichte. Das Kölbchen wurde nun auf dem Sandbade erhitzt und sowohl das Thermometer wie die zu schmelzende Probe durch mehrere Versuche beobachtet. Der Schmelzpunkt der Catechusäure konnte so bei 160° C. festgestellt werden. Mit diesem Schmelzpunkte ergiebt sich auch ein constanter Gewichtsverlust der Catechusäure von etwas über 2 p.C., in Folge von Austritt von Wasser bei dieser Temperatur, wie nachstehende Proben zeigen:

	I.	II.	III.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	0,0600	0,2282	0,0812
Nach dem Erhitzen auf 160° C.	0,0584	0,2230	0,0792
Differenz	0,0016	0,0052	0,0020
p.C.	2,666	2,191	2,465

	IV.	V.	VI.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	0,1340	0,1554	0,2812
Nach dem Erhitzen auf 160° C.	0,1308	0,1510	0,2730
Differenz	0,0032	0,0044	0,0082
p.C.	2,400	2,831	2,915

Mittel = 2,578.

Die geschmolzenen Proben besassen eine gelbbraune Farbe und zerfielen mit Wasser übergossen zu einer weissen Masse, die unter dem Mikroskope krystallinische Structur hatte und zum grössten Theile als unveränderte Catechusäure sich ergab, dabei färbte sich das Wasser stets gelblich und liess in dieser Farbe eine theilweise Zersetzung (Oxydation) erkennen, trotzdem die Schmelzung der Substanz zwischen zwei geschlossenen Uhrgläsern ausgeführt wurde. Die auf 190—210° C. erhitzten Proben der Catechusäure ergaben einen Gewichtsverlust von 4—5 p.C., jedoch, wie bereits angeführt, unter Zersetzung der Catechusäure, wie nachstehende Resultate zeigen:

	I.	II.	III. bei 190° C.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	1,1560	0,6756	0,6446
Erhitzt auf 210° C.	1,0960	0,6446	0,6166
Differenz	0,0600	0,0310	0,0280
p.C.	5,190	4,59	4,34

Zur Feststellung der Zusammensetzung der Catechusäure wurden Proben derselben, bei 100° C. längere Zeit getrocknet, im Platinschiffchen mit reinem Sauerstoffgas neben Kupferoxyd verbrannt. Das Sauerstoffgas war durch Kalilauge gewaschen und durch ein System von Röhren gefüllt mit Stückchen von festem Aetzkali, Natronkalk, mit Schwefelsäure befeuchtetem Bimstein, Chlorcalcium und wasserfreier Phosphorsäure getrocknet. Herr Moritz Blumenthal hat diese Analysen I bis III in meinem Laboratorium mit grosser Gewissenhaftigkeit ausgeführt, zur Controle habe ich selber die Analyse No. IV noch unternommen. Die zur Analyse I und II verwendeten Mengen stammten von einer früheren, die von III und IV von einer späteren Darstellung der Catechusäure.

	I.	II.	III.	IV.
Genommen Substanz	0,2707	0,3089	0,4161	0,2630
Gefunden Kohlensäure	0,6120	0,6986	0,9424	0,5946
C	0,166909	0,19052	0,2570	0,16217
p.C.	61,658	61,676	61,766	61,662
Gefunden Wasser	0,1191	0,1343	0,1836	0,1162
H	0,013232	0,01492	0,02051	0,01291
p.C.	4,888	4,830	4,929	4,908

Nimmt man aus diesen vier übereinstimmenden Resultaten das Mittel, so erhält man in 100 Th.:

C	61,690
H	4,888
O	33,422
	100,000

Für diese procentische Zusammensetzung stimmt am besten die Formel

$$C_{32}H_{15}O_{13} \text{ oder } C_{32}H_{14}O_{12} + aq.$$

wie die nachstehende Berechnung zeigt:

		In 100 Th.	Mittel gef.
C_{32}	192	61,736	61,690
H_{15}	15	4,823	4,888
O_{13}	104	33,441	33,422
	311	100,000	100,000

Die Schmelzversuche der Catechusäure bei 160° C. ergaben im Mittel einen Verlust an Wasser = 2,578 p.C. Giebt man nun der bei 100° C. getrockneten Säure die Formel = $C_{32}H_{14}O_{12}$ + aq., so entspricht dieser Formel ein Wassergehalt von 2,893 p.C. wie folgt:

			Gef.
C_{32}	192	61,737	—
H_{14}	14	4,502	—
O_{12}	96	30,868	—
aq.	9	2,893	2,578
	311	100,000	

Die Catechusäure verändert sich im trockenen Zustande an der Luft wenig, ihre Lösungen hingegen färben sich, besonders am Lichte, leicht gelb und geben dann, wie dieses von anderer Seite bereits beobachtet wurde (Neubauer) mit Leimauflösung eine Fällung. Mit Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) bei Luftzutritt oder Abschluss gekocht, trüben sich ihre Lösungen in Kürze und scheiden ohne Zuckerbildung in reicher Menge ein zimmtfarbenes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver ab, das Catechuretin, welches unter dem Mikroskope aus lichtgelben Kugeln besteht. Zur Darstellung desselben wurde Catechin in einem Kolben mit kaltem salzsäurehaltigen Wasser übergossen und nach luftdichtem Verschluss des Kolbens mittelst eines Kautschuckstopfen, durch welchen zwei knieförmige Röhren eingelassen waren, von denen die eine mit einem Kohlensäure-Apparate, die zweite unter Wasserverschluss stand, so lange ein Strom reiner Kohlensäure eingeleitet, bis alle Luft aus dem Kolben verdrängt sein musste. Darauf wurde der Inhalt des Kolbens bis nahe zum Sieden erhitzt und längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich gelb, trübte sich in Kürze und schied mehr und mehr in reichlicher Menge ein zimmtfarbenes Pulver von unreinem Catechuretin ab. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und längere Zeit mit heissem Wasser, zuletzt mit grösseren Mengen von heissem Weingeist abgewaschen, bis der letztere farblos ablief. Erst neben Schwefelsäure, dann bei 100° C. getrocknet, zeigte das Catechuretin folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Genommen Substanz	0,2550	0,2364	0,2576	0,2394
Gefunden CO_2	0,6012	0,5602	0,6122	0,5644
C	0,16396	0,15278	0,16696	0,15392
p.C.	64,298	64,627	64,852	64,294
Gefunden Wasser	0,1082	0,0978	0,1074	0,0968
H	0,012022	0,010866	0,01193	0,010755
p.C.	4,715	4,600	4,631	4,492

	Mittel
C	64,517
H	4,609
O	30,874
	100,000

Diesem Mittel entspricht die Formel $C_{28}H_{12}O_{10}$ wie folgt:

			Gef.
C_{28}	168	64,615	64,517
H_{12}	12	4,616	4,609
O_{10}	80	30,769	30,874
	260	100,000	100,000

Vergleicht man die Formel der Catechusäure $= C_{32}H_{14}O_{12} + aq.$
mit derjenigen des Catechuretins $= C_{28}H_{12}O_{10}$

$$C_4\ H_2\ O_2 + aq.$$

so ergiebt sich, dass das Catechuretin nicht allein durch Austritt von Wasser aus der Catechusäure entsteht, wie bis jetzt angenommen wurde. Das Catechuretin scheint ebenso nicht das einzige Product zu sein, welches sich beim Kochen mit Säuren aus der Catechusäure bildet, wenigstens tritt auch noch Catechugerbsäure auf, denn die von dem Catechuretin abfiltrirten Lösungen geben mit Leimauflösung deutliche Reactionen, so wie weitere Producte, jedoch ohne Zucker, welche wieder aus der Catechugerbsäure deriviren. Ueberhaupt scheint die Catechusäure den Ausgangspunkt zu bilden zu einer Reihe von Körpern, welche alle Zersetzungsproducte von ihr sind, entstanden durch Austritt von Kohlenstoff und Wasser, in ähnlicher Art also wie die Bildung von Catechuretin. Der Catechu enthält somit ausser dem Catechin oder der Catechusäure in reicher Menge diese Zersetzungsproducte und hoffe ich in einer später zu veröffentlichenden Arbeit über Catechu diese Andeutungen ausführlicher besprechen zu können. — Das trockene Catechuretin ist an der Luft beständig und erleidet selbst bei längerem Trocknen auf 100° C.

keine merkliche Veränderung. Aetzkali oder Natron verändern es in der Kälte in ein rothbraunes oder violettbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich nicht in kaltem alkalischen Wasser und nicht in Alkohol auflöst und unter dem Mikroskope aus aneinander gelagerten granatrothen Kügelchen gebildet erscheint. Durch Zusatz von Essigsäure verändert sich die rothbraune Farbe und geht mehr in die ursprüngliche über.

Schliesslich muss ich die Angaben Neubauer's bestätigen, dass die verschiedenen Sorten Catechu des Handels dieselbe Catechusäure enthalten und dass eine Verschiedenheit nur in der Quantität der anwesenden Säure stattfindet, die wieder abhängig ist von der Methode der Extraction, ob weicheres oder mehr hartes Wasser ursprünglich zu seiner Darstellung verwendet wurde.

IX.

Zersetzung des Camphers durch Chlorzink.

Bei der Unsicherheit, welche die Zusammensetzung der Destillationsproducte des Camphers mittelst schmelzenden Chlorzinks noch umgiebt, hielten es R. Fittig, A. Köbrich und T. Zilke für gerathen, eine neue Untersuchung darüber anzustellen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 129).

Die Annahme Gerhardt's und Cahour's: der aus dem Campher mittelst Chlorzinks gewonnene Kohlenwasserstoff sei Cymol, welche auf nicht ganz zweifelsfreien Grundlagen fusst, involvirt für die Zersetzung folgende Gleichung:

$$C_{10}H_{16}O = H_2O + C_{10}H_{14}.$$

Diese ist aber durchaus nicht richtig und passt nur für einen ganz kleinen Antheil des Camphers. Vielmehr ist die Zersetzung sehr complicirt und liefert wenigstens noch vier andere Kohlenwasserstoffe, die zusammen in weit grösserer Menge auftreten als das Cymol. Ausserdem entstehen aber möglicher Weise noch mehrere andere Kohlenwasserstoffe, die in einem nicht zu entwirrenden Destillationsantheil enthalten sind.

Wie auch die Vff. verfahren mochten, ob sie in das schmelzende Chlorzink viel oder wenig Campher, langsam oder schnell hinter einander eintrugen, ob sie bei hoher oder mässiger Temperatur operirten, immer erhielten sie ein Gemenge zahlreicher Verbindungen und als solches wies sich auch das käufliche *Cymol e camph. parat.* aus, was sie von Dr. Marquardt in Bonn und Trommsdorff in Erfurt bezogen.

Das flüssige Destillat, anfangs farblos, ging später dunkel gefärbt über und blieb klar, obwohl es noch viel unzersetzten Campher gelöst enthielt. Um letzteren zu zerstören, wurde die Destillation über Chlorzink mehrmals wiederholt, aber nicht mit vollem Erfolg.

Das Destillat, der fractionirten Destillation unterzogen, gab Producte von unter 100° bis über 200°, von denen nur einige in solcher Menge resultirten, dass sie untersucht werden konnten.

1) Das *Destillat zwischen* 50—100°, überhaupt nur wenig im Betrag, schien Aceton zu enthalten und gab bei 80—85° fractionirt ein Oel, in welchem die Anwesenheit von Benzol nicht sicher festzustellen war.

2) Das *Destillat zwischen* 108—112°, ziemlich beträchtlich an Menge, war anfangs farblos, wurde aber stets nach einiger Zeit gelb. Es bestand wesentlich aus *Toluol*, C_7H_8, welches durch Rectification über Natrium von dem Siedepunkt 110 bis 112° gewonnen wurde. So bereitet blieb es wasserhell und lieferte mit Schwefelsäure und Kalibichromat reine Benzoësäure.

3) Das *Destillat zwischen* 138—143°, noch reichlicher als das vorige, gab eine grosse Menge reines *Xylol*, C_8H_{10}, vom Siedepunkt 138—140°. Die Identität desselben mit dem des Steinkohlentheers wurde durch Darstellung des krystallisirten Trinitroxylols von 177° Schmelzpunkt und der Terephtalsäure $C_8H_6O_4$, festgestellt, welche letztere sich als das einzige Oxydationsproduct durch Schwefelsäure und Kalibichromat auswies.

In dieser Fraction war kein Aethylbenzol enthalten, sonst hätte die Terephtalsäure mit Benzoësäure vermischt sein müssen.

Um die höher siedenden Antheile vom beigemengten Campher zu befreien, benutzten die Vff. die Eigenschaft des Natriums, sich mit Campher zu einer beständigen Verbindung zu vereinigen, destillirten nun bis gegen 200° und fractionirten das Destillat in verschiedene Theile, ohne auch hierbei Verbindungen von ganz constantem Siedepunkt gewinnen zu können. Durch eine grosse Anzahl von wiederholten Fractionirungen liessen sich noch folgende drei Verbindungen abscheiden.

4) Das *Destillat zwischen* 164—167° lieferte mit überschüssigem Brom eine fast feste Verbindung, welche abgepresst und aus Alkohol krystallisirt in langen Nadeln von 224 225° Schmelzpunkt anschoss und die Zusammensetzung des *Tribromcumols*, $Є_9H_9Br_3$, besass. Dass dieser Kohlenwasserstoff identisch sei mit dem Pseudocumol des Steinkohlentheers, zeigt sich theils dadurch, dass letzteres, rein dargestellt, mit Brom eine der obigen Verbindung gleichende lieferte, theils dadurch, dass aus beiden Kohlenwasserstoffen durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure dieselbe Nitroverbindung entstand, nämlich *Trinitropseudocumol*, feine, in Alkohol sehr schwerlösliche Nadeln von 230° Schmelzpunkt. Dagegen konnte man aus dem Cumol des Camphers das charakteristische Monobrompseudocumol nicht gewinnen, augenscheinlich weil die verunreinigenden Nebenproducte die Krystallisation desselben verhinderten.

5) Das *Destillat zwischen* 173 und 176°, wovon der grösste Theil zwischen 174 und 175° abgezogen wurde, enthielt noch Pseudocumol und hatte ziemlich genau die Zusammensetzung des Cymols, $Є_{10}H_{14}$. Er lieferte mit Brom ein wenig Tribrompseudocumol und sonst nur flüssige Bromverbindungen. Die Angaben Riche und Bérard's, dass das Cumol aus Campher eine krystallisirende Dibromverbindung gebe, bezieht sich daher offenbar auf unreines Material.

Durch Behandlung des Kohlenwasserstoffgemenges mit Salpeter-Schwefelsäure, Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron, erhielt man eine halbflüssige Masse, die in Alkohol gelöst zuerst wenige Krystalle von Trinitropseudocumol, dann ein feines Krystallpulver und zuletzt Oeltropfen

lieferte. Durch wiederholtes Krystallisiren liess sich aus dem Mittelproduct *Trinitrocymol*, $C_{10}H_{11}N_3O_6$, in farblosen, perlglänzenden Blättchen gewinnen, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht sich lösten und bei 119° schmolzen.

Die Oeltropfen, welche später erstarrten, konnten in Nadeln von 69—69,5° Schmelzpunkt umkrystallisirt werden und schienen aus Di- und Trinitrocymol zu bestehen.

Mittelst rauchender Schwefelsäure ging das Kohlenwasserstoffgemisch in zwei Säuren über, deren Barytsalze ungleich löslich waren. Das schwerer lösliche Salz zersetzte sich bei 180°. Das leichter lösliche schied sich in schönen rhombischen Blättchen ab und hatte die Zusammensetzung des *cymolschwefelsauren Baryts*, $Ba(C_{10}H_{13}SO_3)_2 + 3H_2O$ oder $+ 4H_2O$, die Zahl $3H_2O$ stimmt mit Sieveking's Analysen des Salzes der aus dem römischen Kümmelöl dargestellten Säure.

Durch Schwefelsäure und Kalibichromat oxydirte sich das Kohlenwasserstoffgemisch leicht und gab mit Wasserdämpfen entweichende Essigsäure und in der Retorte zurückbleibende unlösliche Terephtalsäure.

Auch durch Salpetersäure trat leichte Oxydation ein und man erhielt eine nicht völlig zu reinigende Säure, deren Zusammensetzung am nächsten mit der der Toluylsäure zusammentraf, die aber wahrscheinlich durch Xylylsäure verunreinigt war.

Um die Identität des Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{14}$, aus dem Campher mit dem Cymol des Römisch-Kümmelöls festzustellen, hat Dr. Meusel die Derivate des letzteren genauer untersucht. Er erhielt aus dem bei 178—179° siedenden Cymol mittelst Brom nur dickflüssige Verbindungen, mittelst Schwefel-Salpetersäure Trinitrocymol von 118° Schmelzpunkt, Dinitrocymol und Dinitrotoluylsäure, mittelst rauchender Schwefelsäure die Verbindung Sieveking's und mittelst Salpetersäure Toluylsäure, identisch mit der aus Xylol resultirenden, von 177° Schmelzpunkt (Cannizzaro's Angabe 77 bis 79° ist wohl ein Druckfehler). Daraus leuchtet die Identität beider Kohlenwasserstoffe ein.

6) Das *Destillat von* 185—188° gab bei wiederholter Fraction einen Kohlenwasserstoff von 188° Siedepunkt, 0,887 spec.

Gew. bei 10⁰ und der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$, den die Vff. *Laurol* nennen. Es ist am besten gekennzeichnet durch seine *Bromverbindung*, $C_{11}H_{13}Br_3$, die aus Alkohol in prächtigen langen farblosen Nadeln anschiesst, bei 125⁰ schmilzt, in kaltem Weingeist wenig löslich ist und an kochende alkoholische Kalilauge kein Brom abtritt.

Schwefel-Salpetersäure verwandelt das Laurol in eine bei 84⁰ schmelzende Nitroverbindung, wahrscheinlich Trinitrolaurol.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht Laurol in eine Säure über, die nach Abdestilliren mit den Wasserdämpfen und auf verschiedene Art gereinigt dieselbe Zusammensetzung wie Xylylsäure hat, $C_9H_{10}O_2$ und von den Vff. einstweilen *Lauroxylylsäure* genannt wird. Sie ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem schwer, in Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus Wasser als undeutlich krystallinisches Pulver, aus Alkohol bei freiwilligem Verdunsten in harten Warzen aus. Schmelzpunkt 155⁰.

Ihr *Barytsalz*, $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$, krystallisirt in schönen leicht löslichen farblosen Nadeln.

Das *Kalksalz*, $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 4H_2O$, giebt prächtige Gruppen langer glänzender Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser lösen.

Das *Silbersalz*, $C_9H_9AgO_2$, fällt als weisser, in siedendem Wasser löslicher Niederschlag, der dann in kleinen Warzen anschiesst.

Durch Kalibichromat und Schwefelsäure wird die Lauroxylylsäure weiter oxydirt und giebt dabei viel Essigsäure.

Aus den Beziehungen der Oxydationsproducte zu der Constitution der Benzol-Kohlenwasserstoffe ergiebt sich für das Laurol der Schluss, dass es ein Benzol sei, in welchem 3H durch Alkoholradicale ersetzt sind. Methyl-Diäthyl-Benzol kann es nicht sein, sonst müsste es Aethyltoluolsäure liefern. Es ist daher jedenfalls Dimethyl-Propyl-Benzol oder Cymol, in welchem noch 1 H durch Methyl ersetzt ist. Die durch Oxydation stattfindende Umwandlung veranschaulicht sich dann so und ist analog der des Cymols

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} + 9O = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases} + 2CO_2 + 3H_2O;$$

Laurol — Lauroxylylsäure

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases} + 9O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases} + 2CO_2 + 3H_2O.$$

Cymol — Toluylsäure

Ein Theil des austretenden Kohlenstoffs wird indess nicht vollständig, sondern nur zu Oxalsäure oxydirt.

Wie man sich die beschriebene Zersetzung des Camphers in die verschiedenen Kohlenwasserstoffe vorzustellen habe, ist den Vff. unverständlich. Nur das behaupten sie, dass, so wie der Amylalkohol die in Würtz's Versuchen mit Chlorzink auftretenden mannigfaltigen Kohlenwasserstoffe lieferte, ohne verunreinigt zu sein, so auch der Campher diese zahlreichen Kohlenwasserstoffe als reiner Campher gegeben hat.

X.

Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentinöl und Camphor.

Die Zusammensetzung des Terpentinöls und des ihm so nahe stehenden Camphors, deren innigste Beziehungen zur Reihe der aromatischen Körper längst feststehen, lässt jene beiden Körper als Mittelglieder zwischen der fetten und aromatischen Gruppe erscheinen. Denn legt man zum Terpentinöl 4H zu, so erhält man Diamylen (ein Derivat der fetten Körper), zieht man 2H ab, so ergiebt sich Cymol (aromatische Körper) und addirt man zu ihm $4H_2O$, so hat man die Formel der Caprinsäure, wie aus Acetylen durch $+(H_4O_2)$ Essigsäure wird.

Ob diesen formularen Beziehungen eine wirkliche entspreche, hat C. G. Wheeler experimentell zu erforschen gesucht und zwar, indem er denselben Weg wie Carius mit unterchloriger Säurelösung einschlug (Sill. Amer. Journ. **45**, No. 133, p. 48).

Terpentinöl und unterchlorige Säure in verdünnter wässeriger Lösung wirken sehr schnell auf einander ein, indem ein gelbes dickes Oel auf dem Boden sich absetzt. In der wässerigen Lösung befindet sich neben Quecksilberchlorid das bemerkenswertheste Product, welches durch Eindampfen verlören geht und desshalb durch Sättigen mit Kochsalz und Ausziehen mit Aether in letzteren übergeführt werden muss. Die ätherische Lösung befreit man durch Schütteln mit wässeriger Salmiaklösung vom Chlorquecksilber und trocknet sie dann mit Chlorcalcium, worauf sie abgehoben und destillirt wird. Schliesslich hinterbleibt dann eine farblose durchsichtige klebrige Substanz, schwer in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich, völlig neutral, nicht unzersetzt flüchtig und von der Zusammensetzung $\mathrm{C_{10}H_{18}Cl_2\Theta_2}$. Sie ist also das directe Additionsproduct der beiden auf einander wirkenden Substanzen nach der Formel

$$\mathrm{C_{10}H_{16}} + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{C_{10}}\begin{matrix}\mathrm{H_{16}}\\\mathrm{H_2}\end{matrix}\begin{Bmatrix}\mathrm{Cl_2}\\\Theta_2\end{matrix}.$$

Der Vf. betrachtet es als das *Dichlorhydrin des* bisher noch unbekannten 4atomigen *Terpen-Alkohols* und es besitzt die strengste Analogie mit Neuhoff's Dichlorhydrin des Naphten-Alkohols. Der Zusammensetzung nach könnte man jenes Product auch für Bichlorcaprinsäure halten, aber dagegen sprechen die chemischen Reactionen, namentlich die Zersetzbarkeit der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat.

Den zu jenem Dichlorhydrin gehörigen Alkohol auf die jetzt gewöhnlichen Weisen aus ihm zu erhalten, gelang durchaus nicht. Dagegen gewann der Vf. mittelst Natrium einen Abkömmling, der unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, die Eigenschaften einer Säure von der Zusammensetzung $\mathrm{C_{10}H_{16}\Theta_3}$ besass. Nach den unkrystallisirbaren Blei-, Silber- und Kupfer-Salzen hat die Basicität nicht festgestellt werden können und die Säure selbst, welche der Vf. *Hydrophoronyl-* oder *Oxycamphinsäure* zu nennen vorschlägt, ist ebenfalls nicht im krystallisirten Zustande, sondern als braunes Oel analysirt. Augenscheinlich ist diese Säure das Product einer complicirten Zersetzung, die man noch nicht durchschauen kann.

Während diess Dichlorhydrin nur einen sehr geringen Theil der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentinöl ausmacht, ist das oben erwähnte gelbe Oel ein Gemisch von einfach- und dreifach-gechlortem Terpentinöl, zwischen denen keine einfache Scheidung thunlich ist.

Wenn Terpentinöl mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt wird, so bildet sich ein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $\Theta_{10}H_{18}Cl_2\Theta_4$, worüber der Vf. später mehr mittheilen wird.

Camphor und unterchlorige Säure in verdünnter Lösung wirken nur langsam auf einander. Die Folge der Reaction ist ein weisser krystallinischer mit einem Oel behafteter Körper, welches letztere mechanisch entfernt werden kann. Die krystallinische Substanz besteht aus $\Theta_{20}H_{27}Cl_5\Theta_2$ und kann so entstanden gedacht werden

$$2(\Theta_{10}H_{16}\Theta) + 5HCl\Theta = 5H_2\Theta + \Theta_{20}H_{27}Cl_5\Theta_2.$$

Wird Campher mit concentrirter unterchloriger Säure behandelt, so verwandelt es sich sofort unter Erwärmung in eine dicke Flüssigkeit und nach einiger Zeit in eine harte Krystallmasse, das Hauptproduct der Einwirkung. Nebenher wird aber auch noch ein wenig andere Substanz gebildet, die in Lösung bleibt. Durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Ausfällen mittelst Wassers kann man die krystallinische Masse reinigen und aus Alkohol umkrystallisirt besitzt sie die Zusammensetzung des *einfach gechlorten Camphors*, $\Theta_{10}H_{15}Cl\Theta$. Sie ist ein weisses krystallinisches in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol lösliches Pulver, welches aus verdünntem Weingeist in kleinen undeutlichen Nadeln anschiesst. Schmelzpunkt 95° C. Bei 200° zersetzt sie sich unter Entwickelung von Salzsäure und eines angenehm riechenden Sublimats. Geruch und Geschmack wie der des gewöhnlichen Camphors. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, von Salpetersäure wird sie nur schwer angegriffen.

Durch Behandlung mit weingeistiger Kalilösung zerfällt der gechlorte Camphor in *Oxycamphor* und eine neue organische Säure, die aus der wässerigen Lösung mittelst Aether ausgezogen werden kann und vom Vf. *Phoronylsäure* genannt wird.

Der *Oxycamphor* krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln von 137° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unverändert sublimirbar und in Geruch wie Geschmack dem gewöhnlichen Camphor ähnlich. Er besteht aus $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht also in folgender Weise:

$$C_{10}H_{15}ClO + HKO = C_{10}H_{16}O_2 + KCl.$$

Er hat dieselbe Zusammensetzung wie Berthelot's Camphinsäure, ist aber nur isomer mit dieser, nicht identisch.

Die *Phoronylsäure* ist ein Syrup, unlöslich in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich, riecht schwach wie Cumarin und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$, ist also mit der Camphorsäure isomer. Ihre Alkalisalze sind unkrystallisirbar und sehr leicht löslich; das Ammoniaksalz verliert beim Verdampfen sein Ammoniak; die Salze der schweren Metalle, von denen das Bleisalz, $C_{10}H_{13}PbO_3$, analysirt wurde, sind unlöslich. Mit Kalk erhitzt liefert sie Phoron.

XI.

Einige Benzol- und Toluol-Abkömmlinge.

Als Ergänzung früherer Mittheilungen über diese Verbindungen (dies. Journ. **104**, 100) theilt R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 317) folgende Versuchsergebnisse mit.

Benzolschweflige Säure. 1) Verhalten gegen Wasser. Wenn dieselbe mit Wasser bis auf 130° erhitzt wird, so erhält man eine Lösung von Sulfobenzolsäure und eine Krystallmasse, welche der Vf. *Oxyphenylbisulfür* nennt. Dieses ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol und scheidet sich aus letzterem bei freiwilliger Verdunstung in langen vierseitigen Nadeln mit 36° Schmelzpunkt aus. Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_2O_2$.

Erhitzt man die Mischung von Wasser und benzolschwefliger Säure stärker als 130°, so erhält man nebenbei etwas Benzol und schweflige Säure. Sulfobenzid und Sulfobenzolsäure bleiben selbst bei 160° unverändert.

Oxyphenylbisulfür wird durch Zink und Säure in Phenyl-

sulfhydrat übergeführt, $\mathrm{\Theta_{12}H_{10}S_2\Theta_2 + 6H = 2\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\Big\}S +}$ $2H_2\Theta$. Durch Brom wird es zu *Monobromoxyphenylbisulfür*, ein dickes gelbliches Liquidum, nicht in Wasser, leicht in Benzol und Aether löslich, von eigenthümlichem Geruch, welches in wässerigem Ammoniak sich ziemlich vollständig löst. Der ungelöste Theil bestand aus Phenylbisulfür, der gelöste aus Bromammonium und Sulfobenzolamid. Diese Art der Zersetzung ist nicht einfach erklärbar und der Vf. lässt es unentschieden, ob bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Bromsubstitut nicht erst das Amid der benzolschwefligen Säure und daraus durch Sauerstoff das der Benzolschwefelsäure entstehe. — Wenn Monobromoxybenzylbisulfür analog behandelt wird, und man verhütet Zutritt von Sauerstoff möglichst, so bildet sich Sulfotoluolamid und eine Substanz, die durch Salzsäure abgeschieden aus Wasser in kleinen Blättchen krystallisirt von 130—132° Schmelzpunkt; auch ein wenig Metabenzylbisulfür entsteht nebenher.

2) Verhalten gegen Kalihydrat. Erhitzt man benzolschweflige Säure mit Kalihydrat bis gegen 300°, so destillirt Benzol über und schwefligsaures Natron bleibt im Rückstand.

3) Verhalten gegen Chlor. Die mit Wasser übergossene benzolschweflige Säure verwandelt sich durch Chlor in Sulfobenzolchlorür, $\mathrm{\begin{matrix}\Theta_6H_5S\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\Theta + Cl_2 = HCl + \begin{matrix}\Theta_6H_5S\Theta_2\\Cl\end{matrix}\Big\}}$, welches mit dem aus sulfobenzolsaurem Salz und PCl_5 bereiteten identisch ist.

Sulfobenzolchlorür krystallisirt bei wenig Graden über 0° in grossen rhombischen Krystallen, die in mittlerer Temperatur schmelzen.

Das Sulfobenzolchlorür oder chlorbenzolschweflige Säure spaltet sich mit Wasser bei 130—140° in Chlorbenzolschwefelsäure und Oxychlorphenylbisulfür

$$\mathrm{3\left(\begin{matrix}\Theta_6H_4ClS\Theta\\H\end{matrix}\Big\}\Theta\right) = \begin{matrix}\Theta_6H_4ClS\Theta_2\\H\end{matrix}\Big\}\Theta + \Theta_{12}H_8Cl_2S_2\Theta_2 + H_2O.}$$

Das gereinigte Oxychlorphenylbisulfür bildet aus Alkohol kleine glänzende gelbliche rhombische Prismen, die in Wasser und Alkalien nicht, in Aether, Benzol und heissem Weingeist

leicht sich lösen, mit rauchender Schwefelsäure eine indigblaue, durch Wasser zu entfärbende Flüssigkeit und mit Zink und Schwefelsäure Chlorphenylsulfhydrat geben.

Sulfochlorbenzolbromür, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4ClSO_2}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\}$, bildet sich, wenn chlorbenzolschweflige Säure unter Wasser mit Brom behandelt wird. Es scheidet sich aus Aether ölförmig ab, erstarrt aber nach und nach krystallinisch. Schmelzpunkt 52—53°. Durch Kalilauge wird es sogleich in Bromkalium und sulfochlorbenzolsaures Kali zerlegt.

Sulfochlorbenzolsäure giebt nach mehreren Versuchen kein Anhydrid, auch durch Schmelzen mit Kalihydrat kein Monochlorphenol.

Unter den Eigenschaften der sulfochlorbenzolsauren Salze, welche der Vf. früher mit Brunner und fast gleichzeitig Glutz (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 100 u. 181) veröffentlichte, finden sich Abweichungen, deren Ursache der Vf. zu ergründen sich vornahm. Die verschiedene Gewinnungsweise der Sulfochlorbenzolsäure, welche Glutz aus Phenol mit PCl_5 u. s. w., der Vf. mit Brunner aus Sulfobenzid mit PCl_5 darstellten, war nicht der Grund der Verschiedenheit, sondern er lag in anderen Umständen.

Glutz's Natronsalz, $C_6H_4ClNaSO_3 + H_2O$, war aus Wasser krystallisirt,

Otto's Natronsalz, $3(C_6H_4ClNaSO_3) + 2H_2O$, war aus absolutem Alkohol krystallisirt.

Als der Vf. aus Wasser krystallisirte, erhielt er ebenfalls das Salz mit H_2O.

Glutz's Barytsalz, $(C_6H_4Cl)_2BaS_2O_6 + 2H_2O$, war zwischen Fliesspapier,

Otto's Barytsalz, $(C_6H_4Cl)_2BaS_2O_6 + H_2O$, war an der Luft getrocknet.

Dabei aber findet Verwitterung statt. Ein ähnlicher Grund liegt für die Differenz in den Bleisalzen und den Kupfersalzen vor. Ueber Schwefelsäure verlieren beide einen Antheil Wasser und daher sind die Formeln Glutz's die der unveränderten Salze.

Chlorbenzol aus Phenol mittelst 1 Mol. PCl_5 darzustellen,

wie Glutz es that, gewährt nur sehr geringe Ausbeute, in der Retorte bleibt phosphorsaurer Phenyläther in Menge. Diess kommt wohl daher, dass das meiste des zu bildenden Phosphoroxychlorids sich mit unzersetztem Phenol in Salzsäure und phosphorsaurem Phenyläther umsetzt.

Phenylbisulfür vereinigt sich, wie G. Wheeler angiebt, in der That mit Brom zu C_6H_5SBr, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, daraus anfangs ölförmig sich abscheidend und allmählich zu glänzenden Blättchen erstarrend.

XII.

Toluylenalkohol und seine Abkömmlinge.

Mehrere der vom Toluol abstammenden oder zu ihm in naher Beziehung stehenden Verbindungen können nach Limpricht und Schwanert (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 330) als Abkömmlinge eines Alkohols angesehen werden, der schon unter verschiedenen Namen von mehreren Chemikern dargestellt, aber mit anderen Augen angesehen worden ist. Ebenso sind schon mehrere Verbindungen bekannt, die als der Aether, das Sulfuret, das Chlorid dieses Alkohols gelten können.

Das Radical dieses Alkohols, welches die Vf. auch als Ausgangspunkt ihrer experimentellen Untersuchungen anwendeten, ist das *Toluylen*, $C_{14}H_{12}$, jener von Laurent 1843 entdeckte und Stilben genannte Kohlenwasserstoff, der auf verschiedene, aber stets kostspielige oder umständliche Art gewonnen werden kann. Die Vff. bereiteten ihn nach Märker's Angaben aus dem Benzylsulfür oder -bisulfür, wobei man die reichste Ausbeute (etwa 10 p.C. vom angewandten Toluol) erhält.

Es wurde nahezu siedendes Toluol mit raschem trocknen Chlorstrom behandelt, das Destillat fractionirt und das zwischen 175 — 200° Uebergehende mittelst weingeistiger Schwefelkaliumlösung in Sulfüre verwandelt, welche nach Abdestillation des Weingeists durch Wasser ausgefällt wurden. Die erstarrte Masse destillirte man über freiem Feuer in nicht zu

grosser Hitze und verarbeitete das übergegangene Destillat (aus Toluol, Benzylsulfhydrat, Toluylen, Tolallylsulfür und Thionessal bestehend) durch Filtriren, Abpressen, nachmalige Destillation des Festen und endliche Krystallisation des letzten Destillats aus Weingeist. So erhielt man das Toluylen rein von den Eigenschaften, wie sie Märker (dies. Journ. **98**, 108) beschreibt.

Durch Behandlung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure geht das Toluylen in Dibenzyl über, $C_{14}H_{14}$. Ebenso das Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$, und wenn dieses mit Weingeist und Natriumamalgam digerirt wird, fällt Wasser aus der Lösung Toluylen nebst Dibenzyl.

Mit rauchender Schwefelsäure bildet Toluylen eine braune Lösung, die mit Baryt neutralisirt, ein durch Alkohol fällbares amorphes gelbliches Barytsalz liefert, $C_{14}H_{14}BaS_2O_8$. Die daraus abgeschiedene Säure ist ebenfalls unkrystallinisch und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge.

Bromtoluylen, $C_{14}H_{12}Br_2$. In Aether oder Schwefelkohlenstoff gelöstes Toluylen verbindet sich direct mit Brom, aber es wird auch theilweis dadurch substituirend zersetzt, indem $C_{14}H_{11}Br$ entsteht. Das Additionsproduct bildet weisse seidenglänzende Nadeln, sehr wenig in kochendem absoluten Alkohol, besser in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol löslich. Schmelzpunkt 230—235°. In höherer Temperatur zerlegt es sich in Brom, Bromwasserstoff, Toluylen und $C_{14}H_{11}Br$. Letztere Verbindung erhält man auch aus ihm durch Behandlung mit Kalitinctur bei 120 bis 130°: $C_{14}H_{12}Br_2 + KHO = C_{14}H_{11}Br + KBr + H_2O$; ein Theil aber wird gänzlich entbromt nach der Gleichung: $C_{14}H_{11}Br + KHO = C_{14}H_{10} + KBr + H_2O$, und unter Umständen kann man alles Brom entfernen.

Durch weingeistiges Ammoniak wird bei 150° das Bromtoluylen in Bromammonium, Toluylen und wahrscheinlich Aldehyd zerlegt.

Mit Wasser längere Zeit auf 150° erhitzt, liefert das Bromtoluylen ein gelbliches Oel und Toluylen. Ersteres setzt nach mehreren Wochen vierseitige Prismen von 95° Schmelzpunkt

und der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2$ ab. Ob diese mit Benzil identisch, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Wird Bromtoluylen mit trockenem Silberoxyd und Xylol auf 140° erhitzt, so erhält man Toluylen und ein Oel von der Zusammensetzung $C_{28}H_{24}O_3$, welches trotzdem die Vff. für identisch mit dem obigen $C_{14}H_{10}O_2$ halten, welches aus der Zersetzung mit Wasser hervorging.

Mit Weingeist auf 150° erwärmt, zersetzt sich das Bromtoluylen in Toluylen und ein Oel, welches ebenfalls dasselbe zu sein schien, was bei der Zersetzung mit Wasser und Silberoxyd resultirte.

Einfach gebromtes Toluylen, $C_{14}H_{11}Br$, dessen Bildung oben angeführt ist, stellt eine hellgelbe ölige Flüssigkeit dar, in Weingeist und Aether löslich, bei der Destillation sich zersetzend.

Dreifach gebromtes Toluylen oder *gebromtes Bromtoluylen*, $C_{14}H_{11}Br_3$, entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn man deren ätherische Lösung mit Brom vermischt. Es scheidet sich aus Weingeist in weissen oder gelblichen Nadeln von 100° Schmelzpunkt ab. Der Destillation unterworfen, geben sie Brom, Bromwasserstoff, Bromtolan und *Tolan*. Mit letzterem Namen bezeichnen die Vff. den Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{10}$, welcher auch und zwar am reichlichsten durch lange anhaltendes Erhitzen des Bromtoluylens mit weingeistigem Kali entsteht (s. oben).

Tolan, $C_{14}H_{10}$, bildet grosse farblose durchsichtige Krystalle, wenn es aus Aether, lange Säulen, wenn es aus Weingeist langsam, und Blättchen, wenn es aus Weingeist schnell krystallisirt wird. In Aether und heissem Alkohol ist es leicht, in kaltem Weingeist weniger löslich. Schmelzpunkt 60°. Unverändert destillirbar.

Bromtolan, $C_{14}H_{10}O_2$, fällt sogleich nieder, wenn ätherische Tolanlösung mit Brom versetzt wird. Aus heissem Weingeist schiesst es in weissen Nadeln oder perlglänzenden Schuppen an. Schmelzpunkt 200—205°. Nicht unzersetzt flüchtig.

Essigsaures Toluylen, $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$. Durch Erhitzen von 2 Aeq. Silberacetat mit 1 Aeq. Bromtoluylen nebst etwas Eisessig auf 130° und Vermischen der Flüssigkeit mit Wasser

erhält man Bromsilber und essigsaures Toluylen, welches anfangs braun und ölartig ausfällt, dann halbfest wird. Beim Uebergiessen mit wenig Weingeist löst sich die braune Substanz und es hinterbleibt eine weisse harte Krystallmasse, die man am besten aus mit wenig Weingeist vermischtem Xylol umkrystallisirt. Heiss gesättigt, setzt die Lösung während des Erkaltens weisse warzige Krystallkrusten ab, die man abpresst und im Vacuo trocknet. Sie haben die obige Zusammensetzung, schmelzen völlig bei 120° und zersetzen sich mit Kalitinctur in essigsaures Kali und Toluylenalkohol oder Toluylenäther.

Oxalsaures Toluylen, aus Bromtoluylen und Silberoxalat unter Xylol bereitet, gewinnt man als harzige Masse, wird diese in Alkohol gelöst und Ammoniakgas eingeleitet, so fällt Oxamid zu Boden und das Filtrat giebt verdunstet krystallisirten Toluylenalkohol.

Toluylenalkohol, $Є_{14}H_{14}Θ_2$. Der aus dem essigsauren (s. oben) Toluylen dargestellte Alkohol bildet, wenn er aus Aether oder Alkohol durch freiwilliges Verdunsten erhalten wird, ziemlich grosse farblose Krystalle von 112—122° Schmelzpunkt, die sich in Aether und starkem Alkohol sehr leicht, in verdünntem Weingeist weniger leicht lösen. Der aus dem oxalsauren Toluylen (s. oben) dargestellte Alkohol bildet rhombische Blättchen von 130° Schmelzpunkt, die aber sonst dieselben Eigenschaften wie der vorige besitzen.

Dieser Toluylenalkohol ist trotz des etwas abweichenden Schmelzpunkts identisch mit Zinin's Hydrobenzoïn, denn er geht bei Behandlung mit Salpetersäure sofort in Benzoïn, $Є_{14}H_{12}Θ_2$, über, welches bei 130° schmolz (die Lehrbücher sagen 120°). Er scheint auch identisch zu sein mit Church's Dicresol (aus Bittermandelöl, Wasser und Natriumamalgam bereitet), ferner mit Claus' auf ähnliche Weise erhaltener Verbindung und endlich mit Hermann's Präparat aus Benzoësäure, Wasser und Natriumamalgam.

Toluylenäther, $Є_{14}H_{12}Θ_2$, erhielten die Vff. nur ein einziges Mal, als sie das essigsaure Toluylen mit weingeistigem Kali eine Zeitlang auf 120° erhitzt hatten. Er ist unlöslich in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich, und kry-

stallisirt aus ersterem in grossen flachen, aus letzterem in feinen langen Nadeln von 58° Schmelzpunkt. — Wahrscheinlich ist er identisch mit dem Product, welches Zinin durch Behandlung des Benzoïns mit Salzsäure und Zink erhielt.

Ausser den bisher angeführten Verbindungen kann man mehrere anderweit bekannte als Abkömmlinge des Toluylenalkohols betrachten, dahin gehören das Tolallylsulfür, $C_{14}H_{10}S$, Märker's, ferner die von Fleischer aus dem Thionessal mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure dargestellte Verbindung, $C_{14}H_{10}O$, dann die von demselben Chemiker ebenfalls aus Thionessal mittelst Phosphorchlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, und mittelst Schwefelsäure, $C_{14}H_{12}S_2O_5$, gewonnene.

XIII.

Notizen.

1) Ledererit = Gmelinit.

Das Mineral vom Cap Blomiston (Neu-Schottland), welches zuerst als eine neue Species, dann für Apatit, hierauf wiederum für eine besondere Species angesehen und mit dem Namen Ledererit belegt wurde, schien nach Hayes' Analyse (Sillim. Journ. **25**, 78) Kalk-Analcim mit Apatit zu sein, bis Rammelsberg die Phosphorsäure nebst der nöthigen Menge Kali als Beimengung aus der Analyse verbannte und nur einen Kalk-Analcim übrig behielt.

Die amerikanischen Mineralogen hatten in jüngster Zeit den Ledererit unter die Species Gmelinit gestellt und sind darin durch Descloizeaux's Messungen unterstützt worden.

O. C. Marsh hat die hohe Wahrscheinlichkeit dieser Identität schliesslich durch die Analyse zu erhärten unternommen und zu diesem Zweck neues Material holen müssen und zwar an einer neuen Fundstätte, da die alte erschöpft war. Es fand sich indessen nahe bei letzterer eine Anzahl Krystalle, deren Identität mit Ledererit Alger anerkannte.

Die Krystalle ($^1/_{10}$—$^1/_3$ Zoll im Durchmesser) sassen in Geoden des Mandelsteins, begleitet von Analcim und Quarz,

meist auf letzteren aufgewachsen. Die kleinsten waren farblos und fast durchsichtig, andere gelblich weiss oder schwach lachsroth und durchscheinend, alle kurze hexagonale Prismen mit pyramidaler Endigung, die Prismenflächen horizontal, die Pyramidenflächen parallel den Polkanten gestreift. Die Pyramiden hatten meistens den Typus von Rhomboëdern, deren abwechselnde Flächen in Ausdehnung sich wesentlich von den Nachbarn unterschieden. Härte = 4,5.

Die Analyse bot die auffallende Thatsache dar, dass das Mineral weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure aufschliessbar war, sie wurde daher mit schmelzender Soda einmal und mit Flusssäure ein zweites Mal bewerkstelligt. Das Resultat war

					Hayes
Kieselsäure . .	53,71	—	51,32		49,47
Thonerde . . .	—	17,63	18,45		21,48
Kalk	—	6,52	6,40		11,48
Kali	—	0,80	3,48 (Verlust)		—
Natron	—	3,10			3,94
Phosphorsäure .		Spuren			3,48
Wasser	17,98	—	20,35		8,58
	99,74		100,00	Eisenoxyd	0,14
				Fremdartiges	0,03
					98,60

Da die sonstigen Eigenschaften des Minerals denen des Gmelinits entsprachen und die Analyse auswies, dass die Phosphorsäure in Hayes' Versuch unwesentliche Beimengung sei, so wurde besondere Aufmerksamkeit auf die physikalische Durchmusterung verwendet und dabei stellte sich heraus, dass äusserst feine Quarzkrystalle durch dasselbe verstreut waren und nun war der Ueberschuss an Kieselsäure erklärlich. Wenn man daher von dem Sauerstoffgehalt der Basen aus den der Kieselsäure berechnet (nach der Annahme: er soll 1 : 2 sein), so sind nur 41,34 Kieselerde für die Basen nöthig, der Rest ist als Quarz abzuziehen und wenn man dann auf Grund hiervon die Rechnung aufmacht, so ergiebt sich nachstehende procentige Zusammensetzung, welche sehr gut mit der des Gmelinits und dessen Formel

$$(^1/_3\dot{N}a + ^2/_3\dot{C}a)\dddot{S}i + \ddot{\bar{A}}l\dddot{S}i_3 + 6\dot{H}$$

übereinstimmt.

$\ddot{\text{Si}}$	47,19
$\ddot{\text{Al}}$	20,13
$\dot{\text{Ca}}$	7,44
$\dot{\text{K}}$	0,91
$\dot{\text{Na}}$	3,54
$\dot{\text{H}}$	20,53

Demnach enthalten die Krystalle von Cap Blomiston 12,37 p.C. beigemengte Kieselerde.

(Sill. Amer. Journ. **45**, No. 132.)

---

2) Mineralanalysen.

Folgende schon bekannte Mineralien hat Burton von Neuem analysirt (Sill. Amer. Journ. **145**, No. 133, p. 34).

1) *Enargit* vom Colorado. Grauschwarz, spec. Gew. 4,43. Härte 3. Vollkommen spaltbar mit metallglänzender Bruchfläche. Auftretend in einem Gang mit Schwefelkies und Quarz. Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	31,46	31,67
Kupfer	47,34	47,82
Arsen	17,67	17,93
Antimon	1,25	1,50
Eisen	1,17	0,91

entsprechend $\overset{\text{I}}{\text{Cu}}_3\overset{\text{V}}{\text{As}}$ = Plattner's Mineral von Peru und Field's Guayacanit von Chile.

2) *Jamesonit* aus der Sheba-Grube von Star City (Nevada). Derb bis fasrig, blauweiss, spec. Gew. 6,03, Härte 2,5. Begleitet von Quarz, Zinkblende und dem folgenden Mineral (Tetrahedrit). Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	19,06
Antimon	29,26
Blei	43,86
Silber	6,14
Kupfer	1,55
Eisen	0,05

entsprechend $\left(\left.\begin{matrix}\text{Pb}\\\text{Ag}\\\text{Cu}\end{matrix}\right\}\text{S}\right)_2\text{SbS}_3$, d. h. der Formel des Jamesonits, nur mit dem Unterschied, dass hier ein sonst nicht beobachteter Silbergehalt vorliegt.

Es steht somit dieses Mineral dem Brogniartit nahe.

3) *Tetrahedrit*, aus der Sobo-Grube von Star City (Nevada). Derb, lichtgrau, spec. Gew. 5,0. Begleitet von Zinkblende, Quarz und Schwefelkies. Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	24,35	24,54
Antimon	27,35	27,86
Kupfer	27,40	27,42
Silber	14,59	14,49
Zink	2,31	—
Eisen	4,27	—
Unlösliches	0,35	0,56

Diese Zahlen stimmen nahezu mit denen Klaproth's und Rose's für den Tetrahedrit von Wolfach.

Die Analysen der drei genannten Mineralien wurden nach derselben Methode — Zersetzung im Chlorstrom nach H. Rose — ausgeführt.

---

3) Zur Elementaranalyse.

Herr Dr. Gintl in Prag (Sitzungsbericht der Wiener Akademie. April 1868) wurde von Herrn Prof. Dr. Rochleder aufgefordert, Versuche darüber anzustellen, ob sich nicht ein durch Zusammenschmelzen von saurem chromsauren Kali mit feinpulvrigem Kupferoxyd bereitetes Gemenge zur Verbrennung schwerer verbrennbarer organischer Substanzen eignen würde. Die angestellten Versuche ergaben sehr günstige Resultate, nur litt das Verfahren an dem Uebelstande, dass die durch Zusammenschmelzen von Kupferoxyd mit saurem chromsauren Kali erhaltene Masse äusserst schwer pulverisirbar war. Eine kleine Modification des Verfahrens lässt aber diesen Uebelstand völlig umgehen. Nachdem R. Otto*) die Anwendung des chromsauren Kupferoxyds zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen empfohlen hat, scheint es nicht überflüssig, das in Anwendung gebrachte Verfahren zu veröffentlichen, weil es bei gleicher Brauchbarkeit weit bequemer ausführbar erscheint. In das zur Verbrennungsanalyse bestimmte, gehörig adaptirte Rohr wird zuerst eine circa zwei Zoll lange Schichte von

*) Ueber die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen mit chromsaurem Kupfer. Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 25.

grobem Kupferoxyd und hierauf eine etwa zolllange Schichte von geschmolzenem und wieder pulverisirten sauren chromsauren Kali (das man nach der Methode von Bunsen in einer gut verschlossenen Röhre vorräthig hält), hierauf die betreffende organische Substanz und endlich wieder eine etwa zolllange Schichte von Kupferoxyd gebracht. Mittelst eines gewöhnlichen Mischdrahts wird für eine innige Mengung der einzelnen Substanzen gesorgt, wobei natürlich die Vorsicht gebraucht werden muss, dass eine etwa zolllange Schichte von Kupferoxyd im hinteren Ende der Röhre frei von chromsaurem Kali bleibt. Endlich wird das Rohr auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd völlig beschickt und die Verbrennung ausgeführt. Die Resultate fallen selbst bei schwerverbrennlichen Substanzen sehr genau aus. Der Verlust an Kohlenstoff überschreitet nie die Gränze von 0,1 p.C. Hat man etwas mehr vom chromsauren Kali angewandt und zum Schlusse nicht genügend lang kohlensäurefreie Luft durch den Kaliapparat hindurch gesaugt, so fallen die Resultate für Kohlenstoff leicht etwas zu hoch aus, da die Kalilauge, wie bekannt, hartnäckig Sauerstoff zurückhält, der seine Entstehung der theilweisen Zersetzung des chromsauren Kalis verdankt. Indessen beträgt dieses Plus für Kohlenstoff gewöhnlich nicht mehr als 0,05 p.C. Die Vortheile, die diese Methode vor dem von R. Otto empfohlenen Verfahren voraus hat, liegen zumal darin, dass man hierbei die Darstellung des chromsauren Kupferoxyds, das R. Otto durch Fällen von salpetersaurem Kupferoxyd mit saurem chromsauren Kali bereiten lässt, sowie das lästige Auswaschen und endlich das ziemlich zeitraubende Trocknen des Präparats bei 100° C. erspart hat, ohne dass man hierbei auch nur auf einen der Vortheile verzichten müsste, die R. Otto für die Anwendung von chromsaurem Kupferoxyd hervorhebt, sowie dass namentlich bei schwefelhaltigen Substanzen sich die Bestimmung des Schwefelgehalts neben der des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ausführen lässt. Gegenüber der Anwendung von chromsaurem Bleioxyd empfiehlt sich diese Methode vornehmlich durch geringere Kostspieligkeit, sowohl was das Material selbst, als auch die Schonung der Verbrennungsröhren anbelangt, sowie,

Digitized by Google

dass die Verbrennungen selbst weit leichter und ohne Anwendung von so hohen Temperaturen, wie sie chromsaures Bleioxyd nöthig macht, vor sich gehen.

---

4) Ueber den Einfluss verschieden gefärbter Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen

hat L. Cailletet Versuche angestellt (Compt. rend. t. **65**, p. 322).

Der Vf. fand, dass die von der Pflanze getrennten Blätter genau so wirkten wie die der unversehrten Pflanze und dass Blätter von ein und derselben Pflanze und von gleicher Oberfläche unter denselben Lichtquellen dieselbe Menge Kohlensäure aus identischen Gasgemischen zersetzen. Nur die grünen Theile der Gewächse hauchen unter Zersetzung der Kohlensäure Sauerstoff aus, der mehr oder minder mit Stickstoff gemengt ist; eine Hauptbedingung hierbei ist aber, dass sie unversehrt sind; denn beim Zerreiben derselben oder beim Erfrieren hört diese Eigenschaft auf. Schneidet man dagegen ein Blatt vorsichtig in kleine Stückchen, so beobachtet man noch die zersetzende Wirkung desselben auf Kohlensäure, weil jedes Theilchen noch alle anatomischen Elemente enthält. Zur Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen bedarf es einer Temperatur von $+ 10$ bis 15^0; es genügen aber nicht, um sie hervorzubringen, die dunklen Wärmestrahlen, wie sich der Vf. durch Anwendung einer Lösung von Jod und Schwefelkohlenstoff überzeugte, die nur die dunklen Wärmestrahlen durchlässt. Von den Resultaten, welche der Vf. bei der Untersuchung der Absorption der Pflanzen unter verschieden gefärbten Glasglocken erhielt, ist das merkwürdigste und von allen übrigen abweichende, dass im grünen Lichte die Pflanzen die Kohlensäure nicht zersetzen, sondern sogar wie im Dunkeln Kohlensäure aushauchen.

---

5) Eine neue Basis, welche sich aus der Cyanwasserstoffsäure darstellen lässt,

hat A. Gautier untersucht (Compt. rend. t. 65, p. 472).

Wenn man Chlorwasserstoff-Cyanwasserstoff mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so löst sich das Salz sofort oder nach kurzer Zeit auf und es tritt, wenn der Alkohol nicht im Ueberschuss vorhanden ist, eine sehr lebhafte Reaction ein. Um Explosionen zu umgehen, fügt man überschüssigen abgekühlten Alkohol hinzu, schmilzt den Kolben zu und lässt das Gemisch sich von selbst erwärmen; zuletzt unterstützt und beendigt man die Reaction durch Erwärmen auf 100°.

Nachdem man den Salmiak abfiltrirt hat, welcher sich immer durch die Wirkung von etwas Wasser bildet, unterwirft man die Flüssigkeit der fractionirten Destillation. Man fängt die unter 20° übergehende aus Chloräthyl bestehende Portion auf und sammelt das bei 55° übergehende Product. Es ist unlöslich in Wasser, besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch und verbindet sich mit Kali zu ameisensaurem Salz: die Flüssigkeit ist also ameisensaures Aethyloxyd. In der Retorte bleibt, nachdem der Alkohol verdampft ist, ein fester unter 100° schmelzender Rückstand, welcher, nachdem etwas beigemengter Salmiak durch Alkohol entfernt worden, beim Trocknen im luftleeren Raume kleine körnige farblose Krystalle gab von folgender Zusammensetzung $ЄH_5N_2Cl$. Die Substanz war sauerstofffrei. Diese Formel entspricht dem Hydrochlorat des Cyanammonium, $ЄNH,NH_3,HCl$, oder einem isomeren Körper. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei 81°, verändert sich aber beim Schmelzen. Der Vf. glaubt, dass man durch Behandlung des oben beschriebenen Chlorürs mit Silberoxyd das Hydrat der Basis wird erhalten können. Ihre Salze lassen sich durch Doppelzersetzung mit löslichen Silbersalzen erhalten. Das Platinsalz, $2(ЄH_5N_2Cl)PtCl_4$, bildet orangegelbe reguläre, in Wasser lösliche, in Alkohol wenig lösliche Krystalle.

---

6) Abietit.

In den Nadeln von *Abies pectinata* hat Rochleder (Sitzungsber. d. Wien. Akad. Mai 1868) eine eigenthümliche Zuckerart aufgefunden, welche in ihrem Aeusseren viele Aehnlichkeit mit dem Mannit besitzt, von dem sie sich aber sowohl in den Löslichkeitsverhältnissen als auch in der Zusammensetzung wesentlich unterscheidet: Letztere wird durch die Formel $C_6H_8O_3$ ausgedrückt.

Dieser Körper, Abiëtit genannt, enthält H_6O_3 weniger als Mannit und H_4O_2 weniger als Pinit und Quercit, er hat die Zusammensetzung des Phloroglucin plus H_2.

Seiner Zusammensetzung nach könnte der Abiëtit der Aether eines sechsatomigen Alkohols von der Zusammensetzung des Mannit sein.

---

7) Ueber die chemische Zusammensetzung der in dem Apatitsandstein der russischen Kreideformation vorkommenden versteinerten Schwämme.

Von

P. Kostytschef und **O. Marggraf.**

(Bullet. de St. Pétersbourg t. **13**.)

Unlängst hat Prof. Engelhardt*) durch zahlreiche Analysen nachgewiesen, dass die in dem Apatitsandstein der russischen Kreideformation vorkommenden versteinerten Hölzer wesentlich aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium zusammengesetzt sind. Prof. Engelhardt hat ferner gefunden, dass diese versteinerten Hölzer gleich zusammengesetzt sind, wie die mit ihnen zugleich vorkommenden Thierknochen und wie der den Sand in dem Apatitsandstein bindende Cement. Aus diesen Thatsachen folgerte Prof. Engelhardt, dass diese Hölzer in dem Sand zu der Zeit sich befanden, als durch ihn eine Auflösung der betreffenden Stoffe hindurchsickerte — eine Auflösung, aus welcher der Cement des Sandsteins und die die Hölzer petrificirende Masse sich abgesetzt hatte.

---

*) Bull. de l'Acad. Imp. des sc. de St.-Pétersb. t. **12**, p. 394.

Es war zu vermuthen, dass auch andere, in dem Apatitsandstein und in dem begleitenden Sande vorkommende, Versteinerungen eine ähnliche Zusammensetzung haben dürften. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Engelhardt haben wir einige versteinerte *Schwämme*, die oft im Apatitsandstein vorkommen, analysirt, und zwar drei von verschiedenen Localitäten:

I. Versteinerten Schwamm aus Poliwanowo (Kromy, Gouv. Orel).

II. Desgl. aus Puttschino (Fateg, Gouv. Kursk).

III. Desgl. aus Semenowka bei Kursk.

Bei der Analyse dieser Schwämme erhielten wir folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Hygroskopisches Wasser	0,22 p.C.	0,46 p.C.	0,31 p.C.
Unlösl. unorgan. Substanz (Sand)	6,32 „	19,35 „	9,77 „
Unlösliche organische Substanz	0,78 „	0,37 „	0,66 „
Kalk	47,99 „	40,43 „	46,62 „
Magnesia	0,47 „	0,44 „	0,46 „
Eisenoxyd	0,89 „	1,60 „	0,50 „
Phosphorsäure	29,84 „	25,79 „	28,69 „
Schwefelsäure	1,39 „	1,16 „	1,30 „
Kohlensäure	6,06 „	5,27 „	5,76 „

Die analysirten Schwämme enthielten noch Fluor.

Lassen wir den Sand als unwesentlichen Bestandtheil weg und berechnen die Hauptbestandtheile auf Procente, so erhalten wir folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Hygroskopisches Wasser	0,23 p.C.	0,57 p.C.	0,34 p.C.
Unlösliche organische Substanz	0,83 „	0,48 „	0,74 „
Kalk	51,23 „	50,44 „	51,67 „
Magnesia	0,50 „	0,48 „	0,51 „
Eisenoxyd	0,96 „	1,99 „	0,56 „
Phosphorsäure	31,75 „	31,97 „	31,78 „
Schwefelsäure	1,48 „	1,46 „	1,44 „
Kohlensäure	6,47 „	6,57 „	6,38 „

Aus diesen Analysen ersieht man, dass die versteinerten Schwämme von verschiedenen Localitäten gleich zusammengesetzt sind, und zwar genau wie die von Prof. Engelhardt analysirten versteinerten Hölzer und Knochen aus derselben Formation.

XIV.

Mittheilungen aus dem Eldenaer physiologisch-botanischen Institute.

1) Bestandtheile und Zerlegung der Stärkemehlkörner.

Von

Dr. Carl Jessen.

Das Stärkemehl ist in den meisten neueren Handbüchern der Chemie trotz der ungeheuern Literatur, welche sich darüber (z. B. in Gmelin's Handb. d. Chemie, Bd. 7) vorfindet, so stiefmütterlich und grossentheils auch so irrational behandelt, dass den Bedürfnissen der Pflanzenphysiologie dadurch in keiner Weise Genüge geleistet wird. Der Hauptgrund dafür liegt in dem Umstande, dass die Chemiker meistens das ganze Stärkemehlkorn zum Gegenstande ihrer Darstellung gemacht und als chemisch einfachen Körper behandelt haben. Dieser Irrthum lässt sich hauptsächlich auf die Darstellungsweise zurückführen, welche Payen in verschiedenen Abhandlungen und am ausführlichsten 1838 in Ann. des sc. naturell. Bot. 2. serie. **10**, p. 5 etc. gegeben hat. So sorgfältig Payen aber auch die Literatur gesammelt, so wenig hat er doch darin Recht, dass er, Fritzsche zumeist folgend, die von Guérin-Varry kurz zuvor erkannte Zusammensetzung des Stärkekorns aus drei verschiedenen Substanzen läugnet. Ihm sind leider nicht bloss die meisten Chemiker, sondern auch manche Pflanzenphysiologen nachgefolgt, so dass es erst der wiederholten Bestätigung der Angaben Guérins bedurft hat, welche in Deutschland besonders durch Delffs*), Maschke**), Reinsch***), mich†), Fr. Schultze und seinen Assistenten Dragendorff††) bis zur

*) Delffs, die reine Chemie in ihren Grundzügen, 2. Aufl., 1845, 2, 29 und Pogg. Ann. **109**, 648.

) Dies. Journ. **56, 409; **61**, 1.

***) Jahrb. d. Pharm., 1. Reihe, **80**, 65.

†) Pogg. Ann. **106**, 497; **109**, 361; **122**, 482.

††) Henneberg, Journ. d. Landwirth. 1862, Neue Folge, **7**, 206.

Aufhebung auch des entferntesten Zweifels geliefert worden ist. Einigen Pflanzenphysiologen erscheint freilich der nunmehr unläugbare Nachweis von Zellmembranen in dem Stärkekorn so ungelegen und so wenig mit ihrer Theorie der Zellbildung vereinbar, dass der Vertreter dieser Richtung, Hofmeister, es vorgezogen hat, in seinem neuesten „Lehrbuche der Botanik, 1867" seinen Lesern alle diese nunmehr seit mehreren Jahren abgeschlossenen Untersuchungen einfach — zu verschweigen.

Wenn nun auch ein sicherer Abschluss über die chemischen Hauptbestandtheile des Stärkekorns in qualitativer Beziehung erzielt ist, so bleibt doch noch die quantitative Zusammensetzung aus den drei Hauptbestandtheilen und ausserdem der Antheil mancher bisher mit geringer Sicherheit festgestellten Nebenbestandtheile ganz zweifelhaft, ja auch die Elementaranalysen unterliegen noch manchem Bedenken, kurz es ist noch genug Raum für Arbeit hier übrig. Daher wird es wohl nicht überflüssig erscheinen, wenn ich in wenige Sätze das zusammenfasse, was über die chemische Natur des Stärkemehls wirklich festgestellt ist, und zugleich einige Punkte andeute, auf welche fernere Untersuchungen über diesen in der Pflanzenphysiologie und Technik so wichtigen Stoff gerichtet werden sollten.

Zunächst ist es freilich nöthig aufzuräumen, denn wie schon ein Blick auf die in Gmelin's Handbuch aufgenommenen Excerpte beweisst, bildet die Hauptmasse der Literatur ein fast unentwirrbares Chaos. Sie ist freilich wissenschaftlich fast werthlos, insofern sie einen mechanisch zusammengesetzten Körper als chemisch einfachen Stoff beschreibt. Es ist in der That ebenso, als wollte ein Chemiker z. B. ein ganzes Samenkorn als einfachen Stoff untersuchen und beschreiben. Das Resultat kann nicht anders als ein confundirendes sein. Ganz dasselbe gilt von der überall so besonders betonten Kleisterbildung. Auch dieser liegen nicht bloss chemische, sondern chemische *und* mechanische Vorgänge zu Grunde. Es ist daher ganz falsch, dieselbe als ein besonderes chemisches Merkmal der Stärke zu betrachten. Erst wenn die chemische Beschaffenheit der einzelnen Bestandtheile ver-

schiedener Stärkesorten vergleichend festgestellt ist, darf man aus dem verschiedenen Verhalten des Kleisters Folgerungen ziehen. Das wenige wirklich Brauchbare in den früheren Arbeiten muss desshalb einzeln zusammengelesen werden, denn die genauesten Arbeiten sind meist die, welche am wenigsten Aufmerksamkeit gefunden haben.

1) Die Stärkemehlkörner bestehen hauptsächlich aus 3 verschiedenen Bestandtheilen, nämlich:

1) *Hüllen* oder *Zellhäuten*, welche in (kaltem und heissem) Wasser unlöslich sind (Amidine tégumentaire Guérin);

2) *Stärke*, welche in kaltem Wasser *löslich* ist, *Amylogen* (nach Delffs, Amidine Guérin-Varry);

3) *Stärke*, welche in kaltem Wasser *unlöslich*, in heissem (von über 55—80° C.) löslich ist, *Amylin* *) (Amidine soluble Guérin) (nach Guérin, Maschke, Delffs, Melsens, Fr. Schultze).

2) An sonstigen Bestandtheilen sind im Stärkekorn bisher angegeben: Dextrin (im Weizen von Maschke), Chlorophyll und Wachs (in der Kartoffel von Guérin), Stickstoff 0,1—0,25 p.C. (von Dean), weisses in Alkohol lösliches Fett (0,001 p.C. bei der Kartoffel, 0,005—6 p.C. beim Weizen, von Rousseau). Die Menge dieser Bestandtheile scheint eine sehr geringe, da die meisten Analysen sie gänzlich mit Stillschweigen übergehen. Doch ist die Untersuchung hierüber weit davon entfernt, abgeschlossen zu sein.

3) Die Zellhäute bilden nur wenige Procente des Stärkekorns (2,96 p.C. nach Guérin, 5,7 p.C. bei der Kartoffel, 3,1 bei Maranta, 2,3 beim Weizen Fr. Schultze, nach den älteren Angaben von Payen et Persoz gar nur 0,4—0,8 p.C.). Wie es scheint werden dieselben bei länger fortgesetztem Kochen mehr oder weniger aufgelöst.

4) Die *Hauptmasse des Stärkekorns* besteht aus den erwähnten beiden Formen der *Stärke*. An Amylogen soll darin 58,68 p.C., an Amylin (Amidine soluble) 38,38 p.C. nach

*) Diesen Namen erlaube ich mir zur Unterscheidung vorzuschlagen.

Guérin enthalten sein. Neuere Analysen fehlen; wahrscheinlich ist die Menge des Amylogens eine bedeutend geringere.

5) Die *Stärke* wird in beiden Formen durch Jodlösung *blau* gefärbt, ohne ihren Charakter in Bezug auf Löslichkeit zu ändern.

6) Die *Zellhäute* oder Hüllen verhalten sich wie andere Zellhäute, als *Cellulose*, erscheinen zwar in Jodlösung oft wegen fest anhaftender Stärke anscheinend blau gefärbt, zeigen aber, wenn diese Stärke durch Kochen mit vielem Wasser oder durch chemische Umwandlung entfernt ist, *nur bei Zusatz von Chlorzink, Schwefelsäure* u. dergl. eine *blaue* Färbung.

7) Nicht nur bildet eine ringsgeschlossene, mehr oder weniger kugelförmige *Zellhaut* die äusserste Umkleidung des Stärkekorns, sondern auch seine einzelnen Schichten werden durch eben so gestaltete, aber nach innen zu immer kleiner, *in einander geschachtelte Zellhäute* von einander getrennt.

8) Die *lösliche Stärke*, Amylogen, lässt sich durch Zerreiben der Stärkekörner (im Achatmörser oder unter Sandzusatz im Porcellanmörser) mit kaltem Wasser isolirt darstellen. Sie scheint besonders die innersten der inneren Zellhäute auszufüllen, denn dort sieht man an trockenen Stärkekörnern eine unter Umständen mit Luft sich füllende Lücke und sternförmig (radial) verlaufende Risse in Folge des Austrocknens auftreten, während die äusseren Schichten wenig verändert erscheinen. Auch steht fest, dass die innersten Schichten die jüngsten sind.

9) Das *Amylin* oder die in kaltem Wasser unlösliche Stärke kennen wir nur in der Mischung mit Amylogen, welche beim Behandeln der Stärkekörner mit heissem Wasser in der Lösung sich findet. Sie fällt aus heisser concentrirter Lösung in Form überaus kleiner, nur mikroskopisch wahrnehmbarer Körnchen nieder. Dieselben Körnchen entstehen auch beim Abdampfen stark verdünnter Lösungen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wobei sie zu festen dünnen Häuten verkleben, und beim Austrocknen an der Luft, wobei die oberflächlichen Schichten ebenfalls sehr fest und dicht werden, so dass das Austrocknen der unteren Schichten dadurch gehindert wird.

Diese Niederschläge und Häute sind in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich.

10) Auch das Amylogen bildet beim Abdampfen ähnliche, nachher ebenfalls nur in heissem Wasser lösliche Körnchen, welche sich indess nicht als Häute an der Oberfläche, sondern nur an den Wandungen und auf dem Boden als hautartiger dünner Ueberzug ansetzen (Jessen).

11) Diese Körnchenbildung findet innerhalb der Hüllen statt (Maschke), wenn die angewandte Temperatur den zur Auflösung erforderlichen Hitzegrad nicht übersteigt, denn im andern Falle werden die Hüllen der Stärkekörner durch die bei der Auflösung aufgenommene Wassermenge zersprengt und das Amylin vertheilt sich (mit dem Amylogen) im heissen Wasser. Ist die Wassermenge eine geringe, so findet auch hier beim Abkühlen die Körnchenbildung statt. Die Körnchen reissen dann die zerrissenen Hüllen mit herab, schliessen sie ein und bilden so ein klebrig-schlüpfriges Gemenge, bekannt unter dem Namen *Kleister*.

12) Der *Kleister* ist also weder ein einfacher Stoff, noch eine chemische Verbindung, sondern ein *mechanisches Gemenge*, das alle Bestandtheile des Stärkekorns einschliesst.

13) Durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen auf 100 bis 140° mit oder ohne Wasser (besonders unter Luftabschluss), sowie durch Einwirkung starker Säuren und verschiedener Alkalisalze wird das Amylin aufgelöst ohne später wieder in die unlösliche Form zurückzukehren (Maschke, dies. Journ. 61, 1). Bei noch längerer Einwirkung dieser Agentien geht es, besonders bei Erwärmung, sammt dem Amylogen in Dextrin und Stärkezucker über.

14) Die Hüllen werden durch das sich auflösende Amylin bedeutend aufgetrieben (quellen auf), ehe sie platzen. Ausser diesem mechanischen Processe kommt kein Aufquellen der Stärkesubstanz vor.

15) Durch verschiedene Stoffe wird die Stärke innerhalb der Hüllen in Dextrin umgewandelt und es bleiben die letzteren unverletzt zurück, so durch Diastase (Proust 1817, Payen et Persoz 1834), Speichel (Mialhe, Lassaigue, Naegeli), Pepsin (Melsens), Mineralsäuren, die mit Wasser oder besser

mit Kochsalzlösung stark verdünnt sind. Am zweckmässigsten wird 1 Th. Stärkemehl mit 30—40 Th. concentrirter Kochsalzlösung, welche mit 1 p.C. wasserfreier Salzsäure versetzt ist, 2—4 Tage bei 60° digerirt (Fr. Schultze. Henneberg, Journ. f. Landw. Neue Folge, 7, 1862, p. 214).

16) Das Amylogen geht sehr leicht und zwar viel leichter als das gelöste Amylin in Dextrin über. Die Umwandlung tritt in der reinen Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur schon nach 2—3 Tagen ein.

17) Ob das Amylogen und Amylin verschiedener Stärkemehlsorten unter sich verschieden sind oder nicht, ist gänzlich unbekannt. Die bisher (besonders bei Zusatz von verdünnter Salzsäure, siehe Gmelin, 7, 544, No. 11, Albers Jahresber. d. Chem. 1862 und Chem. Centralbl. 1864, 413) beobachteten Unterschiede in der Beschaffenheit des Kleisters, sowie in der zum Aufplatzen der Hüllen erforderlichen Temperatur (Lippmann, Jahresber. 1864, 714) sind vielleicht allein aus verschiedener Festigkeit der Hüllen zu erklären.

18) Sowohl das Amylogen wie das Amylin gehen mit einigen Stoffen (Jod, Eisessig, Gmelin 7, 544, No. 14, Salpetersäure nach Béchamp, Jahresber. 1862) Verbindungen ein, ohne in Bezug auf die Löslichkeit eine Veränderung zu erfahren, durch andere wird dieser Unterschied beider aufgehoben und sie in lösliche oder unlösliche Form übergeführt.

19) Beide Stoffe können (nach allen Beobachtungen) unverändert nicht aus dem unverletzten Stärkekorn austreten, dagegen treten viele Stoffe in wässeriger Lösung in dasselbe ein.

Die chemische Beschaffenheit der Hüllmembranen ist durch die verschiedensten Beobachter nun hinlänglich festgestellt. So lange man dieselben nur in dem Zustande kannte, dass ihnen unvollständig gelöste Reste des Amylins anhingen, konnte man sie, weil sie mit Jod eine blaue Färbung anzunehmen schienen, für modificirte Stärke halten und die eingeschachtelten Zellhäute als dichtere Stärke-Schichten zu deuten suchen, seitdem aber in ihnen ein chemisch differenter, gegen Lösungsmittel u. s. w. sich abweichend verhaltender

Stoff erkannt worden, ist das nicht mehr möglich. Zu welch verwirrenden Ansichten jene ältere Ansicht führen kann, zeigt Naegeli's kolossales und doch im allgemeinen, fast 400 Quartseiten füllenden Theile, so resultatloses Werk (die Stärkekörner, 1858). Die Zellmembranen des Stärkekorns sind zart und ohne Verdickungsschichten, so dass sie das vorzüglichste Material für die Elementaranalyse der Cellulose darbieten dürften, wenn man zu ihrer Isolirung eine Methode anwendet, welche nicht zersetzend auf sie einwirkt. Wenn man freilich die sonst so vorzügliche Methode von Fr. Schultze anwendet und die Stärkekörner, welche ja schon bei der Darstellung im Grossen in sauren gährenden Lösungen lange digerirt worden waren, zuerst in einer 2½—5 procentigen alkoholischen Kalilösung (10 Th. auf 1 Th. Stärke) 18—30 Stunden bei 100° digerirt, um alle Verunreinigungen zu entfernen, und dann wieder in einer concentrirten Kochsalzlösung mit Zusatz von 1 p.C. wasserfreier Salzsäure (30—40 Th. Flüssigkeit auf 1 Th. Stärke) 2—4 Tage lang bei 60° digerirt, so darf man die Membranen nicht für ganz unverändert ansehen. Die Folgerung, dass die Zellmembran der Stärkekörner eine Uebergangsform zwischen Cellulose und Stärke sei, weil sie, nachdem sie alle diese Processe durchgemacht hat, bei Zusatz von verdünnter Chlorzinklösung und bei längerer Berührung mit verdünnten Säuren oder mit (heissem?) Wasser durch Jod blau gefärbt wird und in heissem Wasser aufquillt, ist daher keineswegs gerechtfertigt*). Auch hat ja Mohl schon nachgewiesen (Bot. Zeit. 1847, p. 497), dass nach ähnlicher Behandlung mit Kali und Säuren fast alle Zellmembranen sich schon allein mit Jod bläuen**).

---

*) Vergl. Dragendorff, Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Rostock in Henneberg, Journ. d. Landw. 1862. Neue Folge, 7, 206.

**) Es würde hier zu weit führen, weiter auf die Frage einzugehen, was eigentlich unter Cellulose zu verstehen sei. Darüber kann nach allen neueren Untersuchungen ja kaum mehr ein Zweifel sein, dass die Zellwände alle, oder fast alle, aus mehreren ähnlichen Stoffen zusammengesetzt sind. Unzweifelhaft ist diess für die verdickten Zellwände, welche die Baumwolle und die Bastfasern, das gewöhnlichste Material der Untersuchung, bilden.

Unter dem Mikroskope beobachtet man das Aufplatzen der einzelnen Hüllen, wie schon Maschke empfahl, durch Zusatz concentrirter Schwefelsäure zum trocknen Stärkemehl, das noch besser vorher mit Jodtinctur gefärbt und wieder abgetrocknet ist. An den nach Fr. Schultze's Methode behandelten Stärkekörnern sind die inneren wie die äusseren Zellhäute vollständig erhalten und deutlich. Dasselbe findet meist bei den übrigen unter No. 14 aufgeführten Lösungsmitteln mehr oder minder statt. Man erkennt dadurch auch, dass das Aufquellen und Platzen der Hüllen nicht durch die Hitze, sondern nur durch den Druck veranlasst wird, welchen die Auflösung des Amylins und die dadurch bedingte Wasseraufnahme ins Innere des Stärkekorns von innen her auf die Hüllen ausübt.

Ueber die Natur, Zusammensetzung und Eigenschaften des Amylogens wissen wir ausser den Reactionen, welche Delffs (Pogg. Ann. **109**, 648) mitgetheilt hat, fast gar nichts. Dass dasselbe sich anders verhält, als die Mischung von gelöstem Amylin und Amylogen, welche durch Kochen des Stärkemehls entsteht, muss Jedem auffallen, der damit zu thun hat. Ob seine chemische Zusammensetzung dieselbe ist wie die des Amylins, ist gänzlich unsicher. Die quantitative Bestimmung beider Stoffe im Stärkekorn ist überaus schwer, da wir keine Methode kennen, das Amylin sämmtlich, ohne theilweise Auflösung der Häute befürchten zu müssen, rein zu erhalten oder das Amylogen vollständig auszuziehen. Denn selbst bei dem sorgfältigsten Zerreiben mit kaltem Wasser entgehen stets eine Menge von kleineren und leicht auch von grösseren Stärkekörnern dem Zertrümmern. Die sogenannte lösliche Stärke von Maschke und Béchamp, Amidine von Saussure, Amidolin von Fr. Schultze ist aber jedenfalls grösstentheils Amylin.

Hierbei auf die Frage einzugehen, ob man alle in einander unter Umständen übergehenden Stoffe von dem flüssigen Dextrin bis zur festesten Zellhülle als einen Stoff mit Zwischenformen oder als mehrere nahe verwandte Stoffe verschiedener Art bezeichnen soll, würde zu weit führen. Die Pflanzenphysiologie bedarf für die neben einander auftretenden Formen

dieser Stoffe verschiedener Namen und wird sie sich nicht nehmen lassen, ehe die Chemie die Unterschiede und die Ursachen der verschiedenen Formen dieser nach den jetzigen Untersuchungsmethoden isomeren Stoffe einmal aufgefunden hat. Damit dürfte es aber noch gute Wege haben.

Ob und welche Stoffe ausserdem im Stärkekorn noch vorhanden sind, dürfte schwierig zu entscheiden sein. Alle aufgeführten Stoffe sind eigentlich nur gelegentlich erwähnt, ohne dass dabei viel Rücksicht auf die Lösung der Frage genommen ist, ob die Stoffe etwa nur äusserlich anhaften oder wirklich im Innern der Stärkekörner einen ständigen Bestandtheil ausmachen. Der Umstand, dass das Stärkemehl nur durch chemische Einwirkung rein gewonnen werden kann, setzt dieser Untersuchung grosse Schwierigkeiten entgegen, denn welcher Stoffaustausch dabei zwischen dem Inhalt des Stärkekorns und der umgebenden Flüssigkeit stattfindet, wird sich ohne Mühe nicht feststellen lassen. Dazu kommt die leichte Zersetzbarkeit des Amylogens zumal in etwas unreinen Lösungen, die Feinheit der Körnchen, welche aus dem Amylin (und den Hüllen) beim Reiben entstehen, durch die meisten Filter hindurchgehen und so manche Beobachter getäuscht haben, ferner die Umänderung der Stärke in Dextrin oder verwandte Stoffe, sobald beim Austrocknen ein nur etwas erhöhter Temperaturgrad angewendet wird.

Darin, dass die Verbinduug mit Jod eine wirkliche Verbindung ist, kann man, wie mir scheint, Payen nur zustimmen. Die Zahl der abweichenden Reactionen ist ja so gross, dass eigentlich Niemand einen Zweifel hegen kann. Hier scheint, ebenso wie bei der lange so hartnäckig geläugneten Auflöslichkeit des Amylogens, die Vermengung der verschiedenen Bestandtheile des Stärkekorns hauptsächlich die sonst ganz unbegreiflichen Zweifel veranlasst zu haben. Für die Behandlung des Amylogens bietet ein Zusatz von Jodwasser den grossen Vortheil, dass dadurch die Zersetzung der Lösung und die Verklebung der Filter fast ganz beseitigt und die Bildung des Niederschlags beschleunigt wird, während das Jod beim Abdampfen sich verflüchtigt, ohne, wie es mir scheint, einen Einfluss auf die Beschaffenheit der Substanz auszuüben.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass etwa folgende Punkte hauptsächlich eine erneuerte Untersuchung von Seiten der Chemiker verdienen.

1) Die relative Menge der verschiedenen Hauptbestandtheile des Stärkekorns ist (und zwar für verschiedene Sorten) festzustellen. Dabei kann das Verfahren von Fr. Schultze für die Cellulose (Hüllen) gewiss mit Erfolg angewandt werden, obschon das Bedenken nicht ganz von der Hand zu weisen ist, ob dabei nicht die zartesten Zellhüllen ganz und die anderen theilweise aufgelöst oder angegriffen werden.

2) Eine Methode für die Scheidung der beiden Stärkeformen, Amylogen und Amylin ist ausfindig zu machen. Vielleicht bieten die Verbindungen mit Jod, Eisessig oder dergl. die Mittel zur sicheren Trennung und quantitativen Bestimmung dar.

3) Die Beschaffenheit und Menge der in geringeren Mengen anwesenden Nebenbestandtheile muss bei verschiedenen Stärkemehlsorten untersucht werden. Von besonderer Wichtigkeit für die Pflanzenphysiologie wäre es, die An- oder Abwesenheit von stickstoffhaltigen (Proteïn-) Verbindungen festzustellen.

4) Die noch ganz fehlende Elementaranalyse der löslichen Stärke, sowie des Amylins ist durchaus erforderlich, namentlich auch mit Rücksicht darauf, ob nicht geringe Mengen organischer oder (wie nach Ritthausen bei den Proteïnverbindungen) unorganischer Substanz vorhanden, welche die Löslichkeit oder Unlöslichkeit verursachen.

5) Die Elementaranalyse der Zellhäute der Stärkekörner würde von besonderen Interesse sein. Insbesondere wäre aber festzustellen, ob durch eine solche Behandlung mit Alkali oder Säuren, welche ein Bläuen derselben mit blosser Jodlösung zur Folge hat, derselben Stoffe entzogen werden, welche in den durch blosses kurzes Kochen isolirten Zellhäuten vorhanden sind.

6) Die Verschiedenheit oder Gleichheit der beiden Stärkestoffe, sowie eventuell der Häute in verschiedenen Stärkemehlsorten wäre festzustellen, namentlich in Bezug auf die für den Kleister gefundenen Verschiedenheiten.

7) Die Untersuchung, ob durch die üblichen Proceduren der Stärkebereitung und das Trocknen derselben Umänderungen in dem Inhalte und namentlich auch in den Eigenschaften der beiden Stärkestoffe eintreten, lässt sich nicht abweisen.

8) Endlich wird die Einwirkung der verschiedensten Stoffe auf jeden einzelnen Hauptbestandtheil des Stärkekorns aufs Neue zu untersuchen sein, um dem bisherigen Chaos solcher Untersuchungen zu entgehen und endlich sicheren Boden zu gewinnen. Namentlich dürfte sich schon bei Entfernung der Cellulose-Häute manche Erscheinung der Zersetzung und Umwandlung einfacher Abdrücke gestalten und somit leichter erklären lassen.

XV.

Ueber Catechu und Catechugerbsäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

Die Bestandtheile des Catechus und insbesondere die in demselben auftretende Catechugerbsäure sind bis jetzt theils unvollkommen, theils gar nicht bekannt. Zwar haben in dieser Richtung schon Berzelius, Delffs, Strecker und Neubauer verdienstliche Mittheilungen gebracht und obiger Ausspruch hat für die Catechugerbsäure nur so weit seine Bedeutung, als deren Existenz wohl ausser Zweifel, allein uns jeder tiefere Einblick in das innere Wesen, über die Zusammensetzung und Entstehungsweise derselben völlig mangelte. Fast zweifellos erscheint es, dass die Catechusäure, wenn ich so sagen darf, die Muttersubstanz ist, aus welcher die übrigen den Catechu bildenden Stoffe durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entstehen und gerade desshalb war eine genaue Kenntniss dieses letzteren Körpers um so mehr ein Erforderniss, weil durch ihn ein fester Ausgangspunkt geschaffen wird, von welchem sich Betrachtungen und Schlüsse ungezwungen geben lassen. Es ist nicht zu verkennen, dass sich den Arbeiten zur Erforschung über

die Natur der Gerbstoffkörper ganz besondere Schwierigkeiten entgegen stellen, denn da man bei denselben nur auf neutrale Trennungsmittel angewiesen ist, weil saure wie basische Agentien je nach Temperatur und Luftzutritt Umsetzungen veranlassen und insbesondere hier alle die Zersetzungsproducte der Catechusäure amorph sind, also die Krystallisation nicht einmal den Weg zur Reindarstellung der Producte bietet, weil ferner in diesem speciellen Falle die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der einzelnen vorkommenden Stoffe durch ihr gemeinsames Auftreten Aenderungen erleidet bis hinauf zu der Catechusäure selber, so bleibt keine andere Wahl übrig, um sich über die Reinheit der gewonnenen Präparate Gewissheit zu verschaffen, als die nach der immer wiederholten Darstellung erzielten Stoffe durch die Elementaranalyse zu untersuchen und mit der Zusammenstellung der erlangten übereinstimmenden Zahlen den noch herrschenden Zweifel zu heben. Die in dieser Arbeit aufgeführten Zahlen sollen den Beweis liefern, dass ich es selber an Zweifel nicht fehlen liess und dass es mir vor allem um Erreichung der Wahrheit zu thun war; in zweiter Linie werden sie dann zeigen, dass allerdings ein Zusammenhang zwischen den hier auftretenden Körpern besteht und dass die Catechusäure in der That das Anfangsglied in der Reihe der Körper ist, welche die Bestandtheile des Catechus bilden, von welcher sich die Catechugerbsäure, das Catechuretin, wie die Rubin- und Taponsäure u. s. w. nur als Derivate annehmen lassen. Ich theile im Nachstehenden das Verfahren mit, nach welchem ich zu Körpern von bestimmtem Zahlenausdrucke in der Procentzusammensetzung gelangt bin.

Zerriebener Catechu des Handels wurde mit kaltem Wasser erschöpft, die gesammelten Auflösungen von dem unlöslichen Rückstande von roher Catechusäure, Blättern etc. durch Filtration getrennt und das Filtrat im Wasserbade abgedampft und scharf ausgetrocknet. — Ich bemerke, dass wenn ich in dieser Arbeit noch weiter von Catechu spreche, ich stets dieses gereinigte Extract verstehe. — Der spröde Rückstand wurde fein zerrieben und 8—10 Loth desselben in einem Kolben mit starkem Weingeist successive ausgezogen

und die Auszüge filtrirt. Es blieb ein in Weingeist unlöslicher oder schwerlöslicher Rückstand A und ab lief ein rothgelbes bis braunrothes weingeistiges Filtrat. Da diese weingeistigen Auszüge stets einen Kalkgehalt zeigten, so wurden sie mit einigen Tropfen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Weingeistlösung versetzt und mehrere Stunden unter Verschluss gehalten; dann konnte der Ueberschuss der Schwefelsäure mit neutralem kohlensauren Bleioxyd durch ein schwaches Vorwalten des letzteren entfernt werden und zwar wurde diese vollständige Zersetzung durch öfteres Umschütteln und längeres Verweilen begünstigt. Darauf wurde von dem schwefelsauren Bleioxyd und dem überschüssigen kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt, dieses zweite Filtrat zur Entfernung des stets gelösten Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff behandelt, von entstandenem Schwefelblei wieder abfiltrirt und nun dieses Filtrat in einem geräumigen Kolben aufgefangen und in diesem letzteren der Weingeist vollständig abdestillirt. Der rothbraune, träg fliessende syrupartige Weingeist, der hartnäckig bindende Rückstand des Kolbens nach Entfernung des Weingeistes, wurde mit heissem Wasser übergossen und längere Zeit damit bei möglichstem Luftabschluss erhitzt, wobei sich bald in grösserer, bald in geringerer Menge in der Wärme, mehr noch beim Erkalten, ein rothbrauner, harzartig warm gerne zusammenballender, klebender Niederschlag bildete, der nach längerem Erkalten der Lösung durch ein mit Essigsäure und Wasser gut ausgewaschenes Filter von der rothgelben klaren Flüssigkeit getrennt wurde.

Die abgelaufene wässerige Lösung wurde von Neuem im Wasserbade verdampft. Der spröde Rückstand abermals fein zerrieben, in einen gut ausgetrockneten Kolben gebracht und hier unter Zusatz kleiner Mengen von Weingeist von 90 p.C. mit Hülfe der Wärme des Wasserbades verflüssigt, d. h. bei Mangel von Weingeist nach und nach so lange in kleinen Antheilen derselbe hinzugesetzt, bis das gelbrothe Pulver vollständig gelöst und wieder in eine rothbraune, klare syrupartige und von den Wänden des Kolbens in der Wärme ölartig abfliessende Auflösung verwandelt war. Eine grössere mehr als zur Lösung nöthige Menge von Weingeist ist zu

vermeiden. Nach dem völligen Erkalten wurde nun wasserfreier Aether nach und nach unter gutem Umschütteln zu dem beinahe syrupdicken rothbraunen Kolbeninhalte so lange gegeben, als noch eine ledergelbe flockige Ausscheidung B sich bildet, die bei zu grossem Zusatze von Aether auch etwas Catechugerbsäure mit niederreisst. Der anfangs voluminöse Niederschlag dichtet sich beim Verweilen unter der Aetherweingeistlösung und bäckt nach längerer Zeit am Boden und an dên Wänden des Fällungsgefässes fest, so dass die über ihm stehende rothgelbe Lösung vollständig sich klärt und klar schon decantirt oder besser leicht filtrirt werden kann. Man spült den Rückstand öfters noch mit Aether ab, vereinigt die gesammelten ätherischen Filtrate in einem Kolben und destillirt hier den Aether zur Wiedergewinnung vollständig im Wasserbade ab.

Catechugerbsäure.

Es bleibt nach der Abdestillation des Aethers ein syrupartiger rothgelber klarer Rückstand, der stets Weingeist gebunden enthält und der selbst nach dem vollständigsten Erkalten flüssig ist. Man lässt ihn in eine Schaale ausfliessen, spült den in dem Kolben noch hängenden Antheil mit wenig Wasser oder Alkohol zu dem zuerst abgegossenen und lässt den Gesammtinhalt der Schaale unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure oder im luftverdünnten Raume bei Abschluss des Tageslichts vollständig austrocknen. Es bleibt dann nach längerer Zeit ein rothgelber gummiartiger gesprungener glänzender Rückstand, welcher sich mit Leichtigkeit von der Schaale ablöst und hierdurch ein Anzeichen seiner völligen Austrocknung giebt. Bei diesem Zeitpunkte übergiesst man die Masse mit nicht zu viel destillirtem Wasser und lässt sie sich unter zeitweisem Umrühren langsam verflüssigen. Sie löst sich anfangs fast klar auf, nach mehrstündigem Stehen, bei nicht zu viel hinzugesetztem Wasser, wird die Lösung dick unter Ausscheidung einer nicht unerheblichen Menge krystallisirter Catechusäure. — Gerade diese langsame Verdampfung der Lösung neben Schwefelsäure begünstigt den krystallinischen Zustand der Catechusäure und gestattet in

diesem ihre leichtere Trennung von der Catechugerbsäure, denn obschon das Catechin in kaltem Wasser wenig löslich ist, wird dessen Löslichkeit in Wasser bedeutend modificirt bei Anwesenheit der Catechugerbsäure, welche letztere jenes hindert geometrische Gestaltung anzunehmen oder wenigstens den Punkt der Krystallisation verzögert. Aus diesem Grunde fand ich in dem durch lange Zeit langsam ausgetrocknetem alten Catechu des Handels oft beim Ausziehen desselben mit kaltem Wasser viel mehr Catechin, als in solchen Sorten, die frischer oder gar, wie diess im Handel üblich, durch Umschmelzung unter Wasser zur Trennung von Blättern u. dgl. gereinigt waren. — Man trennt die nun oben krystallinisch ausgeschiedene Catechusäure von der aufgelösten Catechugerbsäure durch ein gut mit Essigsäure und Wasser ausgewaschenes Filter von schwedischem Papier, auf welchem die Catechusäure nach dem Abwaschen mit destillirtem Wasser völlig weiss und seideglänzend zurückbleibt, während die Catechugerbsäure mit einem kleinen Gehalt von Catechin als röthlichgelbe Lösung von der ersteren abläuft. Das gesammelte Filtrat bringt man in einen Scheidetrichter und schüttelt es hier 1—2 Mal mit Aether, welcher der wässerigen Auflösung das Catechin entzieht, allerdings unter gleichzeitigem Verluste von etwas Catechugerbsäure, die von dem Aether ebenfalls aufgenommen wird. Nach vollständiger Klärung der Lösung und Trennung von der aufschwimmenden Aetherschicht zieht man den wässerigen Theil mit Vorsicht ab, filtrirt nochmals durch ein gereinigtes Filter, bringt das Filtrat wieder in eine Schaale, verdampft den aufgelösten Aether durch ganz kurzes Verweilen der Lösung auf dem erwärmten Wasserbade und lässt dann den Rest der Flüssigkeit wieder unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure völlig austrocknen. Handelt es sich nur um die Darstellung der Catechugerbsäure und nicht, wie hier, um die gleichzeitige Erforschung der sie begleitenden anderen Stoffe, so kann man zu ihrer Reindarstellung auch folgenden kürzeren Weg einschlagen. Den feingeriebenen Catechu extrahirt man mit starkem Weingeist, filtrirt von dem Unlöslichen ab, sammelt das weingeistige Filtrat in einem Kolben und destillirt in diesem den Alkohol

im Wasserbade so weit ab, dass die Flüssigkeit nahe Syrupconsistenz hat. Dann lässt man erkalten und fällt wie angegeben mit Aether. Die weitere Behandlung der ätherischen Lösung schliesst sich dann genau der beschriebenen an. Auch nachstehendes Verfahren gab mir gewünschte Resultate. Die anfängliche nicht zu concentrirte filtrirte Catechulösung versetzt man in einem Kolben unter Abkühlung mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wobei meistens nur eine schwache Ausscheidung stattfindet. Man verschliesst den Kolben und lässt sich die Flüssigkeit durch einige Tage ruhig klären, dann filtrirt man und schüttelt das Filtrat mit einem schwachen Ueberschusse von neutralem kohlensauren Bleioxyd. Nach längerer Zeit filtrirt man, fällt aus dem Filtrat das aufgenommene Bleioxyd mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt abermals und dampft dieses zweite Filtrat im Wasserbade ab. Den festen Rückstand zerreibt man und zieht ihn in einem Kolben mit starkem Weingeist aus, in welchem die unorganischen Salze etc. unlöslich sind, destillirt den Weingeist im Wasserbade ab, zieht den nach Entfernung des Weingeistes bleibenden Rückstand mit Wasser aus, filtrirt von dem Ungelösten ab, dampft die wässerige Auflösung wieder ab und löst diesen Rest in dem anfänglich abdestillirten Weingeist wieder auf. Nach abermaliger Concentration des weingeistigen Auszugs im Wasserbade fällt man mit Aether genau nach Mittheilung. Mit reinem Aether kann man dem gepulverten Catechu die Catechugerbsäure nicht entziehen, da dieselbe in diesem zu wenig löslich ist und nur von einem weingeisthaltigen Aether in erheblicher Menge aufgenommen wird. Die Lösungen mit reinem Aether enthalten desshalb vorzugsweise nur Catechusäure und sehr wenig Catechugerbsäure; allein selbst die Catechusäure gelang es nicht dem festen Rückstande durch Behandlung mit grossen Mengen von Aether vollständig zu entziehen, denn bei Anwendung von mehr als 2 Pfd. wasserfreien Aether auf 8 Loth zerriebenen Catechu fand Herr M. Blumenthal in meinem Laboratorium bei der späteren Behandlung des extrahirten Rückstandes weit mehr Catechin hier, als in der abdestillirten ätherischen Lösung. Wasserhaltiger Aether verursacht ein Zusammenballen der

zu extrahirenden Masse und gestattet hierdurch dem Aether noch weniger Einwirkung, als nach dem ersteren Verfahren.

Eigenschaften der Catechugerbsäure.

Stellt neben Schwefelsäure ausgetrocknet eine rothgelbe glänzende gesprungene durchsichtige gummiartige Masse dar, die mit Leichtigkeit von den Wänden der Gefässe, in denen sie vollständig ausgetrocknet, abspringt, die sich in diesem festen Zustande ohne Mühe zu einem feinen röthlichweissen Pulver zerreiben lässt, welches beim Verstauben an der feuchten Hand klebt. Ihre Auflösungen besitzen saure Reaction und wirken zusammenziehend. In grösseren Stücken backt sie beim Befeuchten mit Wasser zusammen und löst sich langsam klar mit hellgelber Farbe auf, in concentrirtem Zustande besitzen ihre Auflösungen eine mehr röthlichgelbe Farbe. Sie ist in wasserfreiem Aether wenig löslich, reichlich in einer Mischung von Aether mit weniger Alkohol. Gegen Reagentien zeigt sie folgendes Verhalten.

1) Leimauflösung erzeugt bei Verdünnung eine weisse Fällung, die Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit und scheidet gelbliche klebende Ballen aus, concentrirte Lösungen coaguliren bei Zusatz von Leimwasser.

2) Brechweinstein giebt in concentrirten Auflösungen sogleich eine Trübung, die Flüssigkeit klärt sich nach kurzer Zeit und setzt ein hellgelbes Pulver ab. Verdünnte Auflösungen geben erst bei längerem Stehen einen deutlichen Niederschlag.

3) Alkaloide bilden milchweisse, flockige Ausscheidungen. Die Wagner'sche Cinchonin-Rosanilin-Lösung giebt unter Entfärbung der Flüssigkeit einen hellrothen, flockigen Niederschlag.

4) Möglichst neutrales Eisenchlorid ruft einen grünlichbraunen, olivenfarbigen flockigen Niederschlag hervor, der bei Zusatz von Salzsäure ohne merkliche Lösung eine ledergelbe Farbe annimmt.

5) Eine Mischung von neutralem Eisenchlorid und essigsaurem Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt anfangs eine graublaue später sich mehr schwärzende flockige Fällung.

6) Essigsaures Kupferoxyd ruft eine lederfarbige flockige Fällung hervor, die bei Zusatz von Essigsäure verschwindet.

7) Essigsaures Zinkoxyd bewirkt sogleich eine gelblichweisse Fällung, welche von Essigsäure aufgenommen wird und bei Anwesenheit freier Essigsäure sich nicht bildet.

8) Salpetersaures Silberoxyd giebt, kalt angewandt, anfangs keine Reaction, später dunkelt die Flüssigkeit unter Ausscheidung von metallischem Silber.

9) Rothes chromsaures Kali bildet einen braunrothen Niederschlag.

10) Essigsaurer Baryt und Kalk geben keine Reaction, ebenso negativ verhält sich Quecksilberchlorid.

11) Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen anfangs weissen schnell grau werdenden Niederschlag.

12) Aetzkali oder Aetznatron färben die concentrirte wässerige Auflösung der Catechugerbsäure anfangs nur schwach gelbroth, bald bilden sich bei Luftzutritt braunrothe Streifen in der Lösung und beim Umrühren färbt sie sich mehr und mehr purpurroth, bei längerem Stehen dann wieder gelbroth. Zusatz von Essigsäure stimmt den Ton mehr ins Gelbliche, ohne Bildung eines Niederschlags. Essigsaures Bleioxyd verursacht in dieser sauren Auflösung einen rothbraunen Niederschlag von der Farbe, wie er in der Lösung des rohen Catechus entsteht.

13) Essigsaures Bleioxyd im Ueberschusse bewirkt anfangs eine weisse flockige Fällung, bei längerem Stehen an der Luft sich anfangs röthlich, zuletzt rothbraun färbend. Der frischgefällte Niederschlag löst sich in nicht zu wenig Essigsäure vollständig auf.

14) Platinchlorid bewirkt anfangs keine Fällung, in Kürze jedoch trübt sich die Lösung und scheidet einen gelben flockigen Niederschlag aus, der später dunkler und harzartig wird.

15) Goldchlorid bewirkt anfangs eine rothbraune Fällung, dann erfolgt schnell Reduction unter Ausscheidung von metallischem Gold.

16) Salzsäure erzeugt in der mässig concentrirten Auflösung eine Ausscheidung von gelblichen Flocken, die unter dem Mikroskope als hellgelbe Kügelchen erscheinen.

17) In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure ballt die feste Säure harzartig zusammen und löst sich nach und nach beim Umrühren mit gelbrother Farbe in der Säure auf. Beim Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft trübt sich die Lösung und scheidet ein gelbliches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope aus hellgelben und gelbbraunen Kugeln besteht.

18) Ammoniakflüssigkeit färbt die Lösung anfangs wenig dunkler, bringt jedoch nicht die intensive Färbung hervor, wie Kali und Natronlauge, denn erst nach langer Zeit des Stehens gewinnt hier die Lösung ein mehr röthliches Ansehen. Feste Catechugerbsäure mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, backt zusammen und löst sich zuletzt hellgelb auf. Lässt man diese Probe neben Schwefelsäure stehen, so vertrocknet sie nach einiger Zeit zu einem rothbraunen, gesprungenen firnissartigen Rückstand, der sich in kaltem Wasser leicht löst, mit Leimauflösung keine Fällung mehr giebt, von Essigsäure hingegen getrübt wird.

19) Kohlensaures Kali löst die feste Säure hellgelb auf, beim Stehen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung roth.

Wird die feste Säure in einer Glasröhre bei möglichstem Luftabschluss (unter Kohlensäure) erhitzt, so schmilzt sie anfangs zu einer rothgelben dünnen Flüssigkeit, welche später unter Entbindung von Wasserdämpfen sich verdickt, stark aufbläht und ein gelbliches Liquidum ausstösst, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt (Brenzcatechin?). Die ganze Röhre, in welcher der Versuch ausgeführt wurde, zeigt sich an ihrem leeren Theile beim Erkalten mit Prismen bedeckt.

Bei längerem Trocknen im Luftbade bei 100° C. erlitt die gepulverte Säure keine bemerkbare Veränderung. Die Elementaranalyse gab nachstehende Resultate, bei denen zu bemerken ist, dass Herr M. Blumenthal No. I bis IV ausgeführt und die Catechugerbsäure nach meinen Angaben zu diesen Analysen sich selbst dargestellt hat, während die Resultate No. V, VI und VII von mir erzielt wurden. No. I bis IV stammten von einer, No. V und VI von einer zweiten und No. VII von einer dritten Darstellung der reinen Catechugerbsäure, um hierdurch zu ermitteln, ob sie nach angegebenem

Verfahren von gleicher Zusammensetzung zu erhalten ist. Die Probe No. IV war vor dem Verdampfen neben Schwefelsäure noch mit reiner Thierkohle behandelt worden, welches Verfahren jedoch weder auf die Farbe noch auf die Zusammensetzung der so dargestellten Catechugerbsäure einen Einfluss äusserte.

	I.	II.	III.	IV.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,3013	0,2602	0,3522	0,3766
Gefunden CO_2	0,6846	0,5913	0,7980	0,8580
C	0,1867	0,16136	0,21763	0,2310
p C.	61,964	61,975	61,800	62,108
Gefunden Wasser	0,1372	0,1066	0,1522	0,168
H	0,01523	0,01184	0,0169	0,01866
p.C.	5,054	4,550	4,801	4,954

	V.	VI.	VII.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2830	0,4484	0,1900
Gefunden CO_2	0,6454	1,0188	1,1130
C	0,17601	0,27785	0,30354
p.C.	62,197	61,965	61,947
Gefunden Wasser	0,1302	0,1982	0,2061
H	0,01447	0,022022	0,0230
p.C.	5,115	4,911	4,700

I—IV aus Bomb.-Catechu, V aus Gambir-Catechu.

	Mittel
C	61,994
H	4,869
O	33,137
	100,00

Dieses Mittel führt auf die Formel $C_{30}H_{14}O_{12}$, wie nachstehende Berechnung ergiebt:

			Gef. Mittel
C_{30}	180	62,068	61,994
H_{14}	14	4,828	4,869
O_{12}	96	33,104	33,137
	290	100,000	100,000

Es ist bis jetzt mehrfach die Ansicht ausgesprochen worden, dass die Catechugerbsäure aus der Catechusäure sich bilde (Neubauer); allein die Formel der Catechugerbsäure war bis jetzt noch unbekannt und diejenige der reinen Catechusäure nicht minder, so dass eine Beziehung beider Körper nicht zu finden war, obschon die experimentelle Beobachtung: dass die Lösungen der Catechusäure nach längerem Erhitzen

unter Luftzutritt durch Leimlösungen gefällt werden, obiger Ansicht Boden gab. Vergleicht man nun die von mir aufgestellte Formel der Catechusäure (dies. Journ. 105, 38)

$$\begin{array}{lll} & C_{32}H_{14}O_{12} & + aq. \\ \text{mit der der Catechugerbsäure} & C_{30}H_{14}O_{12} & \\ \hline & C_2 & + aq., \end{array}$$

so berechtigt das zwischen beiden Ausdrücken hervortretende Gemeinsame allerdings zu der Annahme, dass die Catechugerbsäure durch Oxydation unter Austritt von Kohlensäure und Wasser aus der Catechusäure entstehe.

Verhalten der Catechugerbsäure zu verdünnter Schwefelsäure.

Kocht man reine Catechugerbsäure mit 2 p.C. Schwefelsäure haltendem Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit und scheidet mit der Dauer des Kochens einen dunkelbraunen in der Wärme des Wasserbades erweichenden harzähnlichen Körper ab, dessen Menge sich beim Erkalten der Lösung vermehrte. Derselbe wurde mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis alle freie Schwefelsäure wieder entfernt war, dann erst wurde er in Weingeist gelöst, die dunkelbraune Auflösung filtrirt und im Wasserbade langsam abgedampft. Es blieb hierbei ein brauner amorpher spröder Rückstand, der sich mit Leichtigkeit zu einem hellbraunen Pulver zerreiben liess. Längere Zeit bei 100° C. getrocknet, zeigte dasselbe folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Genommen Substanz	0,3012	0,3142	0,4032
Gefunden CO_2	0,696	0,7256	0,9260
C	0,18981	0,1979	0,2526
p.C.	63,014	62,985	62,649
Wasser	0,1292	0,1310	0,1664
H	0,01435	0,01455	0,01849
p.C.	4,764	4,634	4,585

	Mittel
C	62,882
H	4,661
O	32,457
	100,000

Diesem Mittel entspricht die Formel $C_{26}H_{12}O_{10}$, wie nachstehende Berechnung ergiebt:

		In 100 Th.	Mittel
C_{26}	156	62,903	62,882
H_{12}	12	4,838	4,661
O_{10}	80	32,259	32,457
	248	100,000	100,000

Vergleicht man die Formel der Catechugerbsäure mit dieser letzteren =

$$\begin{array}{l} C_{30}H_{14}O_{12} \\ \underline{C_{26}H_{12}O_{10}} \\ C_4\ H_2\ O_2 \end{array}$$

so wäre dieser letztere Körper unter Austritt von Kohlensäure und Wasser aus der Catechugerbsäure entstanden. Eine vollständige Umwandlung der Catechugerbsäure bei einer Schwefelsäure von angegebener Stärke, ist schwierig zu erzielen, denn in dem Filtrate konnte immer noch Gerbsäure nachgewiesen werden. Desshalb konnte auch angeführter Körper immer wieder gewonnen werden, wenn die erkaltete Lösung der ersten Kochung filtrirt und dann längere Zeit immer unter Ersatz des verdunstenden Wassers von Neuem erhitzt wurde. Eine Bildung von Zucker konnte dabei nicht beobachtet werden. Der Körper löst sich in Kalilauge mit gelbbrauner Farbe und wird bei Zusatz von Essigsäure in concentrirter Lösung unverändert als Gallerte gefällt.

Die Catechugerbsäure hält sich kalt an der Luft ziemlich unverändert, denn wässerige Lösungen der reinen Säure trübten sich beim offenen Stehen an der Luft nicht und wechselten ebensowenig ihre Farbe. Nur die minder reine Säure giebt beim Stehen in Lösung hellgelbe flockige Ausscheidungen oder ihre concentrirte Lösungen geben denselben Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser. In diesem Falle löst sich schon die feste Säure in Wasser nicht völlig klar auf. Ein Gehalt von Kalk oder Alkali begünstigt das Trübewerden und man erhält aus solchen Auflösungen eine feste Säure beim Verdunsten neben Schwefelsäure, die braunrothe mehr trübe Stücke darstellt und beim Zerreiben ein mehr röthliches Pulver liefert, welches auf nachstehende Zusammensetzung führte:

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2328	0,3284
Gefunden CO_2	0,5152	0,7272
C	0,140509	0,19832
p.C.	60,356	60,389
Gefunden Wasser	0,1010	0,1390
H	0,01122	0,01544
p.C.	4,819	4,701

	Mittel
C	60,372
H	4,760
O	34,868
	100,000

Diese Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{28}H_{14}O_{12}$, wie nachstehende Zusammenstellung ergiebt:

		In 100 Th.	Gef.
C_{28}	168	60,432	60,372
H_{14}	14	5,036	4,760
O_{12}	96	34,532	34,868
	278	100,000	100,000

Dieser Körper steht somit in naher Beziehung zu Catechugerbsäure und scheint ihr nächstes Spaltungsproduct zu sein. Derselbe Körper findet sich im Catechu in grösserer Menge und erschwert die Reindarstellung der Catechugerbsäure. Er folgt der letzteren bei der Bereitung gerne, wenn eine grössere Menge von Alkohol zur Anwendung kam, als zur Lösung nothwendig oder wenn der Aether in zu geringer Menge zu seiner Abscheidung zur weingeistigen Lösung hinzugefügt wurde. Durch Salz- oder Schwefelsäure wird er in concentrirter wässeriger Lösung als braunrothe zähe lange klebende Masse gefällt, die zuletzt zu einer spröden, leicht zerreiblichen kastanienbraunen amorphen harzartigen glänzenden Substanz austrocknet. Von Wasser wird die ausgetrocknete Masse nach und nach wieder unter bräunlicher Färbung gelöst, diese Lösungen geben mit Eisenchlorid grünliche Flüssigkeiten, mit essigsaurem Eisenchlorid blauschwarze Fällungen. Wir kommen auf fraglichen Körper bei der Untersuchung der Aetherfällung zurück.

Die gefärbten Auflösungen der Catechugerbsäure werden durch geschwellte thierische Haut vollständig entfärbt und

erscheinen wasserhell ohne jeglichen Bodensatz; die Haut ihrerseits nimmt erst an der Oberfläche eine rothbraune Farbe an, die zuletzt das ganze Innere durchzieht und verwandelt sich in festes Leder. Um zu ermitteln, wie stark die Aufnahme an Gerbstoff ist, wurden Stücke gereinigter Blösse neben Schwefelsäure längere Zeit ausgetrocknet, gewogen und darauf in mit Essigsäure angesäuertem Wasser 36 Stunden lang zum Schwellen gebracht. Die einzelnen so zubereiteten Stücke wurden erst mit schwachen Lösungen der Catechugerbsäure übergossen und immer nach deren Verschwinden mit stärkeren aufsteigend fortgefahren und endlich lange Zeit mit einer starken Auflösung in Berührung gelassen. Dann wurden die so dargestellten Lederproben mit Wasser gewaschen und so lange neben Schwefelsäure ausgetrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu ermitteln war. So wurde gefunden, dass 1 Th. Haut 1,14 Th. von diesem Gerbstoff aufnimmt.

Untersuchung von B.

Der mit Aether entstandene Niederschlag wurde mit Aether abgewaschen, der anhängende Aether verdunstet, darauf der Rückstand wieder in wenig Weingeist gelöst und nochmals mit Aether gefällt. Diese zweite Fällung wurde nun mit grösseren Mengen von Wasser ausgekocht und das Aufgelöste von dem Unlöslichen durch Filtration getrennt. Die gelbbraune Auflösung schied nach einiger Zeit röthlichgelbe Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen wurden. In Weingeist von 90 p.C. lösten sich dieselben unter gelbrother Färbung des Lösungsmittels und gaben beim langsamen Verdunsten im Wasserbade einen gelbrothen gummiartigen Rückstand, der zerrieben ein röthliches Pulver lieferte, welches nach dem Trocknen in Wasser minder löslich war. Sie führten zu nachstehender Zusammensetzung:

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2350	0,2042
Gefunden CO_2	0,5238	0,4530
C	0,14285	0,12354
p.C.	60,765	60,499

	I.	II.
Gefunden Wasser	0,1014	0,0840
H	0,011266	0,00933
p.C.	4,794	4,569

	Mittel
C	60,632
H	4,681
O	34,687
	100,000

Diese Zusammensetzung führt nahe zu folgender Formel: $C_{28}H_{12}O_{12}$, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

		In 100 Th.	Gef.
C_{28}	168	60,869	60,632
H_{12}	12	4,349	4,681
O_{12}	96	34,782	34,687
	276	100,000	100,000

Mit Aetzkali färbt sich die Lösung violett bei Luftzutritt, ebenso das suspendirte Pulver und letzteres löst sich dann mit hochrother bis braunrother Farbe auf.

Der in heissem Wasser unlösliche Theil wurde nach dem Trocknen mit grossen Mengen 90pctg. Alkohols nach und nach ausgekocht, bis derselbe vollständig ungefärbt ablief. Es entstand eine gelbrothe weingeistige Lösung und ungelöst blieb ein brauner gallertartiger Rückstand. Die alkoholische Lösung gab bei langsamem Verdampfen im Wasserbade einen gummiartigen Rückstand, der zerrieben wieder ein kaffeebraunes bis braunrothes Pulver darstellte. Alle diese Körper haben in der Farbe eine grosse Aehnlichkeit mit einander. Die Analyse dieser Substanz führte auf nachstehende Zusammensetzung

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2586	0,2698
Gefunden CO_2	0,5719	0,5970
C	0,1559	0,16291
p.C.	60,287	60,344
Gefunden Wasser	0,1148	0,1222
H	0,01275	0,01358
p.C.	4,930	5,033

	Mittel
C	60,315
H	4,981
O	34,704
	100,000

Diese Zusammensetzung entspricht genauer als der früher schon in dem wässerigen Theile gefundenen Formel $C_{28}H_{14}O_{12}$, wie nachstehende Berechnung zeigt:

			Gef.
C_{28}	168	60,431	60,315
H_{14}	14	5,036	4,981
O_{12}	96	34,533	34,704
	278	100,000	100,000

Auch dieser Körper löst sich anfangs in alkalischen Lösungsmitteln mit rother Farbe auf, diese Auflösungen nehmen jedoch beim Stehen bald einen mehr bräunlichen Ton an. Kohlensaures Kali wirkt langsamer wie Aetzkali, lässt jedoch die Farbe der Auflösung reiner und dauernder hervortreten und lässt beim Verdunsten der Lösung eine tiefrothe Gallerte. Der mit grösseren Mengen kochenden Weingeistes behandelte angeführte unlösliche Rückstand wurde auf Leinwand gesammelt, mit Weingeist abgewaschen, scharf ausgepresst und dann neben Schwefelsäure getrocknet. Er stellte trocken eine kastanienbraune feste harzähnliche Masse dar, die sich leicht zu einem kaffeebraunen Pulver zerreiben liess. Bei 100° C. getrocknet führte dieselbe zu folgender Zusammensetzung

	I.	II.
Genommen Substanz	0,2750	0,2751
Gefunden CO_2	0,6132	0,6141
C	0,16723	0,16748
p.C.	60,810	60,880
Gefunden Wasser	0,12250	0,1196
H	0,01361	0,01329
p.C.	4,950	4,830

	Mittel
C	60,845
H	4,890
O	34,265
	100,000

Diese Zusammensetzung nähert sich am nächsten der Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$, wie nachstehende Berechnung ergiebt:

			Gef.
C_{24}	144	61,016	60,845
H_{12}	12	5,084	4,890
O_{10}	80	33,900	34,265
	236	100,000	100,000

Das Verhalten der vorhergehenden Substanz zu kohlensaurem Kali, nämlich die Röthung, welche ihre Lösungen in diesem Lösungsmittel bei freiem Luftzutritt annehmen, so wie andererseits die Unlöslichkeit der letzteren Substanz in Weingeist geben der Vermuthung Raum, dass in diesem Niederschlage mit Aether vorzugsweise die Stoffe enthalten sind, die Svanberg als Rubin und Japonsäure bezeichnete. Da nun Svanberg diese Stoffe aus der Catechusäure darstellte, während ich sie aus dem Catechu gewann, so ist der Schluss vielleicht nicht unzulässig: dass die den Catechu zum grösseren Theile zusammensetzenden Körper in der Abstammung sich auf die Catechusäure zurückführen lassen und sind die gegebenen Formeln zu dieser Ansicht gewiss keine gezwungenen Ausdrücke. Das Verhalten der Catechusäure zu Oxydationsmitteln leiht diesem Schlusse eine weitere Stütze, da jedoch wegen Mangel an Material diese Untersuchungen nicht vollendet sind, so kann ich dieselben erst in einer späteren Mittheilung geben. Da diese Körper nach der Fällung mit Aether in Wasser und Weingeist theils schwer, theils unlöslich sind, während sie doch vor der Fällung von beiden Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden, so scheint an ihrer leichteren Lösung in beiden genannten Verflüssigungsmitteln die Catechugerbsäure selbst einen wesentlichen Antheil zu nehmen. Die Schwer- oder Unlöslichkeit hat jedoch nur für den Fall ihre Geltung, dass der Niederschlag mit Aether frei ist von Kalk und Alkali, denn in letzterem Falle wird er schon von wenig Wasser mit gelbrother Farbe verflüssigt und scheidet erst bei Zusatz von Salzsäure den allergrössten Theil des Aufgelösten aus.

Bei Mittheilung über die Zusammensetzung der Catechusäure führte ich auch die Bildung des Catechuretins aus dieser Säure durch Erhitzen mit Salzsäure im Kohlensäurestrome an und gab die Formel für das Catechuretin: $C_{28}H_{12}O_{10}$.

Vergleicht man nun diese Formel mit den Ausdrücken, welche für die Körper des Aetherniederschlags erzielt wurden, so stellt sich mit zweien derselben eine Beziehung zum Catechuretin heraus, da sie sich von diesem nur durch einen Gehalt an Wasser oder Sauerstoff unterscheiden, so dass sie sich

als Hydrat und Oxyd des Catechuretins bezeichnen lassen. Dem in Weingeist unlöslichen Stoff lege ich die von Svanberg gewählte Bezeichnung bei und nenne ihn Japoninsäure. Auf diese Weise würde diese Aufstellung ergeben:

Catechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{10}$,
Catechuretinhydrat,	$C_{28}H_{14}O_{12}$,
Oxycatechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{12}$,
Japoninsäure,	$C_{24}H_{12}O_{10}$.

Untersuchung von A.

Der bei der anfänglichen Extraction des Catechu-Pulvers mit Weingeist unlösliche oder schwerlösliche Rückstand, welcher vorzugsweise die Kalk- und Alkaliverbindungen enthielt, wurde mit Schwefelsäure haltendem Weingeist übergossen und längere Zeit mit diesem unter häufigem Umschütteln kalt in Berührung gelassen. Der Weingeist nahm bald eine tiefbraunrothe Farbe an, während zugleich ein gelblichweisser unlöslicher Rückstand blieb. Bei diesem Zeitpunkte wurde filtrirt und der Rückstand gut mit reinem Weingeist abgewaschen. Das tiefbraunroth gefärbte weingeistige Filtrat wurde mit einem schwachen Ueberschusse von neutralem kohlensauren Bleioxyd längere Zeit geschüttelt, nach Entfernung der Schwefelsäure filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wieder filtrirt und von dieser letzten Lösung der Weingeist abdestillirt. Der hier bleibende Rückstand mit kaltem Wasser übergossen, zeigte sich in diesem fast vollständig unlöslich. Er wurde nun mit grösserer Menge destillirten Wassers ausgekocht und zwar so lange, als die ablaufenden Tropfen gelblich gefärbt erschienen; wobei ein braunschwarzes, in der Kälte sprödes harzähnliches grobkörniges Sediment blieb. Das gelbbraune heisse in einem Kolben gesammelte Filtrat wurde bei Luftabschluss längere Zeit der Abkühlung überlassen. Es schieden sich nach längerer Zeit gelbweisse Flocken in reicher Menge aus, die nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit auf einem Filter gesammelt und gut mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Der Filterrückstand wurde darauf mit 90prctg. Weingeist aufgenommen, in welchem er sich leicht löste und das Filtrat im

Wasserbade bei mässiger Wärme verdunstet. Es blieb wieder ein gummiähnlicher glänzender Rückstand, welcher zerrieben ein kaffeebraunes Pulver darstellte. Bei 100° C. getrocknet, zeigte sich dasselbe von folgender Zusammensetzung:

Genommen Substanz	0,300
Gefunden CO_2	0,6689
C	0,18242
p.C.	60,806
Gefunden Wasser	0,1200
H	0,01333
p.C.	4,443

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel

$$C_{28}H_{12}O_{12},$$

wie nachstehende Berechnung zeigt:

			Gef.
C_{28}	168	60,869	60,806
H_{12}	12	4,349	4,443
O_{12}	96	34,782	34,751
	276	100,000	100,000

Hier findet sich also noch derselbe Körper, welcher bereits in dem Aetherniederschlage festgestellt wurde und dem wir den Namen Oxycatechuretin beilegten.

Der in kochendem Wasser hier unlöslich gebliebene dunkelbraune Körper löste sich in Weingeist mit dunkelbrauner Färbung und die Flüssigkeit liess beim Verdunsten des Lösungsmittels im Wasserbade einen fast schwarzen glänzenden spröden Rückstand, der zerrieben ein tief braunes chocoladefarbenes Pulver darstellte, welches bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung ergab:

	I.	II.
Genommen Substanz	0,3572	0,2670
Gefunden CO_2	0,8008	0,5976
C	0,2184	0,16298
p.C.	61,142	61,041
Gefunden Wasser	0,1454	0,1072
H	0,01615	0,01191
p.C.	4,521	4,460

	Mittel
C	61,091
H	4,490
O	34,419
	100,000

Dieser Zusammensetzung entspricht am nächsten die Formel $C_{26}H_{11}O_{11}$ oder $C_{26}H_{10}O_{10}$ + aq., wie nachstehende Berechnung ergiebt:

			Gef.
C_{26}	156	61,176	61,091
H_{11}	11	4,313	4,490
O_{11}	88	34,511	34,419
	255	100,000	100,000

Bei 100° C. dauernd erhitzt, bleibt das Gewicht des Pulvers constant, erhitzt man hingegen die Probe auf 145° C. so lange, als noch Differenzen in den Wägungen sich zu erkennen geben, so findet ein Wasserverlust statt und auf diese Art wurde nachfolgendes Resultat erhalten:

Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,4798	Grm.
Nach dem Trocknen bei 145° C.	0,4648	„
Differenz	0,0150	„
p.C.	3,126	„

Bei der Formel $C_{26}H_{10}O_{10}$ + aq. würde sich beistehender Wassergehalt ergeben:

			Gef.
C_{26}	156	61,176	—
H_{10}	10	3,922	—
O_{10}	80	31,373	—
aq.	9	3,529	3,126
	255	100,000	

Bei der Behandlung der Catechugerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure wurde ein Körper erhalten von der Formel:

$$C_{26}H_{12}O_{10}.$$

Vergleicht man diese mit dem letzteren Ausdrucke:

$$C_{26}H_{10}O_{10} + aq.,$$

so unterscheidet sich das erstere von diesem nur durch den Mehrgehalt von H_2 und aq. Ich nenne diesen einstweilen der Uebersicht wegen *Mimotanniretin*, jenen hingegen *Mimotannihydroretin*.

Es wurde angeführt, dass bei der Behandlung oder Extraction mit schwefelsäurehaltigem Alkohol des Rückstandes A ein unlöslicher gelblichweisser Körper blieb, verunreinigt mit schwefelsaurem Kalk und Alkali. Derselbe stellte getrocknet fast weisse poröse Stücke dar, welche sich in Wasser mit hellgelber Farbe auflösten und bei Zusatz von

Alkohol aus der wässerigen Auflösung wieder gallertartig schleimig, ähnlich einer Gummifällung unter gleicher Bedingung, sich ausschied. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte aus ihm kein krystallisirbarer Zucker gewonnen werden, obschon die so behandelte Lösung die alkalische Kupferlösung reducirte. Es gelang mir bis jetzt nicht, diesen Körper so zu reinigen, dass ich ihn einer eingehenderen Untersuchung unterziehen konnte. Er wurde zwar durch neutrales essigsaures Bleioxyd zum grösseren Theile gelbweiss gefällt, allein diese Fällungen sind so schwer zu filtriren, dass sie selbst bei Anwendung des besten Papiers entweder kaum rein zu sammeln sind oder das Filtrat doch stets trüb durchs Filter geht. Schon Berzelius erwähnt dieser Eigenschaft beim Catechu resp. bei der Catechugerbsäure (Bd. VI).

Alle Catechusorten hinterlassen beim Verbrennen eine Asche, bestehend zum grössten Theile aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kali und Natron und zwar schwankend zwischen 4—6 p.C. Der Gambir-Catechu löst sich in kaltem Wasser unter Zurücklassung einer mehr weissen erdigen catechinhaltigen Masse, der Bomb.-Catechu hingegen giebt mehr einen braunen oft schon bei mässiger Wärme schmelzenden harzartigen Rückstand, welcher der Reindarstellung von Catechusäure in Betreff der Filtration viel grössere Schwierigkeiten entgegenträgt, als der Gambir-Catechu. — Runge erwähnt (Berz. Bd. VI), dass man beim Schütteln einer wässerigen Catechuauflösung mit Aether beim Verdunsten des ätherischen Lösungsmittels gelbliche Körner, einer mit Gerbsäure verbundenen Base, erhalte. Ich muss diese Angaben vorzugsweise für den Gambir-Catechu bestätigen, wenn schon ich mir über die Zusammensetzung dieses Körpers noch keinen festen Ausspruch erlaube. Auffallend ist die Erscheinung, dass die nach dem Schütteln der Catechulösung mit Aether in der Ruhe sich klärende Aetherschichte bei durchfallendem Lichte eine gelbliche bis bräunlichgelbe Farbe hat, während sie bei auffallendem Lichte prachtvoll smaragdgrün erscheint. Auch der beim Verdunsten bleibende Rückstand hat feucht eine gelbliche bis gelblich-

grünliche Farbe. Ich bin diesem Körper in geringer Menge weiter begegnet, als die ätherische Lösung der von den übrigen Körpern getrennten Catechugerbsäure nach Mittheilung abdestillirt und der Rückstand mit Wasser übergossen wurde. Anfangs meist klar, beim Vermischen mit Wasser schied sich meist nach mehreren Stunden erst ein citronengelbes Pulver ab, oft deutlich krystallinisch, oft mehr flockig, das unter dem Mikroskope aus kleinen gelben Prismen bestand. In kaltem, wie heissem Wasser war dasselbe ganz unlöslich, wurde jedoch von kaltem Weingeist ziemlich leicht unter Gelbfärbung des Lösungsmittels aufgenommen. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit Wasser schied sich dasselbe wieder als hellgelbes Pulver aus. Unter Gelbfärbung der Auflösung wird es auch von Aetzkali aufgenommen, beim Einleiten von Kohlensäure entfärbt sich fast die Auflösung und lässt ein gelbes Pulver fällen, welches nach dem Reinigen mit Wasser und Behandeln mit Salzsäure schwefelgelbe Krystalle giebt. Eisenchlorid färbt die weingeistige Auflösung olivenfarbig unter Bildung eines schwärzlichen Niederschlags, essigsaures Eisenoxyd giebt einen schwarzbraunen Niederschlag. Mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd entsteht in der alkoholischen Auflösung ein orangefarbener flockiger Niederschlag, oft nur eine gelblichweisse bis röthliche Fällung. Beim schwachen Erhitzen schon schmilzt die Masse zu einer gelbbraunen Flüssigkeit unter Ausstossung eines gelblichweissen Dampfes, welches sich entfernt von der Probe zu einem gelblichweissen Anflug verdichtete. Die nach dem Erkalten erstarrten Tropfen der erhitzten Probe besassen unter dem Mikroskope krystallinische Structur. Leider waren die selbst aus grösseren Mengen Catechu bis jetzt gewonnenen Mengen zu gering, um diesen Körper einer weiteren Prüfung unterziehen zu können. — Die Farbenerscheinung der ätherischen Lösung liess mich anfänglich den Körper für Moringerbsäure halten, wogegen jedoch die Schwerlöslichkeit in kaltem und kochendem Wasser streitet, auch für Morin stimmen die Erscheinungen nicht.

Zum Schlusse vorliegender Arbeit gebe ich noch eine Zusammenstellung der durch die Analyse erlangten Resultate,

aus welcher ersichtlich sein soll, ob die Ansicht gerechtfertigt erscheint dass die Catechusäure den Ausgangspunkt für die verschiedenen den Catechu des Handels zusammensetzenden Stoffe bildet.

Catechusäure,	$C_{32}H_{14}O_{12}$ + aq.,
Catechugerbsäure,	$C_{30}H_{14}O_{12}$,
Catechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{10}$,
Catechuretinhydrat,	$C_{28}H_{14}O_{12}$,
Oxycatechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{12}$,
Mimotannihydroretin,	$C_{26}H_{12}O_{10}$,
Mimotanniretin,	$C_{26}H_{10}O_{10}$ + aq.,
Japoninsäure,	$C_{24}H_{12}O_{10}$.

XVI.

Ueber die Farbstoffe der Rhamnus-Beeren (Persischen-, Avignon- oder Gelbbeeren).

Von

W. Stein.

Seit längerer Zeit damit beschäftigt, eine Methode zur Erkennung und Unterscheidung der Farben auf der Faser zu finden, hatte ich zwar im Allgemeinen ganz befriedigende Resultate erhalten, deren Veröffentlichung später erfolgen wird; es gelang mir jedoch nicht, Quercitrongelb von Beerengelb mit Sicherheit zu unterscheiden. Diess veranlasste mich zu einer eingehenderen Untersuchung der Rhamnusfarbstoffe, deren ersten Theil ich hier mittheile.

Um den Stand dieser Angelegenheit übersichtlich darzulegen, gestatte ich mir, einen geschichtlichen Ueberblick vorauszuschicken, den ich so vollständig zu machen suche, als es mir möglich ist.

Der Erste, welcher die Darstellung eines Rhamnusfarbstoffs versuchte, scheint Fleury gewesen zu sein (dies. Journ. **26**, 226). Er allein arbeitete mit frischen Beeren, deren Saft er auspresste, während er durch Auskochen des Pressrückstands mit Wasser etc. einen Farbstoff erhielt, dem er den

Namen *Rhamnin* beilegte. Eine Analyse hat er davon nicht gemacht, und was er über dessen Eigenschaften sagt, stimmt mit keinem der später von anderen dargestellten Farbstoffe vollständig überein, lässt jedoch die grösste Aehnlichkeit mit dem Rhamnetin Gellatly's erkennen.

Nach Fleury hat Kane (Phil. Magazine [3], t. **23**, p. 3) die persischen Beeren, jedoch, wie alle Späteren, im getrockneten Zustande, untersucht. Er hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass im Handel zwei in ihrem Aussehen wie in ihrem Bestande verschiedene Sorten derselben vorkommen, wovon er die einen von „olivengrüner" Farbe für die nicht völlig reifen, die anderen von „dunkelbrauner" Farbe für die reifen Beeren hält. Die letzteren enthalten vorherrschend nur einen in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen Farbstoff, welcher „extractartig" und „olivengelb" ist, und den er desshalb *Xanthorhamnin* nennt. In den ersteren ist zwar das Xanthorhamnin ebenfalls vorhanden, neben diesem kommt jedoch noch ein zweiter, in Wasser unlöslicher, in Aether und kochendem Alkohol leicht löslicher Farbstoff vor, welcher wegen seiner goldgelben Farbe *Chrysorhamnin* genannt wurde. Das Chrysorhamnin kann in Xanthorhamnin übergehen, wenn es unter Luftzutritt mit Wasser in einer Schale gekocht und Alles zur Trockenheit verdampft wird. Kane zog diesen Weg der Darstellung demjenigen aus braunen Beeren vor. Seine Analysen lieferten ihm folgende Zahlen für

	Chrysorhamnin 1.	Chrysorhamnin 2.	Xanthorhamnin
C	58,23	57,81	52,55
H	4,77	4,64	5,15

Die Abwesenheit des Chrysorhamnins in den „braunen Beeren" bestätigten Binswanger und Winkler (Jahresber. von Liebig und Kopp 1849, p. 488). Diese, auch durch meine eigene Untersuchung festgestellte Thatsache scheint später nicht hinreichend beachtet worden zu sein.

Gellatly nämlich (Chem. Centralbl. 1858, p. 477), welcher später über diesen Gegenstand arbeitete, führt an, dass er durch Ausziehen der Beeren mit Aether kein Chrysorham-

nin, sondern nur ein grünes Harz erhalten habe. Alkohol dagegen zog eine leicht in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche fast geschmacklos, in Wasser löslich, aber unlöslich in Aether war. Aus ihrer wässerigen Lösung konnte sie nicht wieder in Krystallen abgeschieden werden. Die lufttrockene Substanz enthielt 14,36 bis 14,58 p.C. Wasser, die bei 100° C. getrocknete C 52,10, H 5,78. Da sie sonach mit Ausnahme der Krystallisirbarkeit und Farbe sich von dem Xanthorhamnin Kane's nicht unterschied, behielt er für sie den Namen Xanthorhamnin bei.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegte er dieselbe in „Traubenzucker“ und *„Rhamnetin“*, welches letztere fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether war und in 100 Th. C 59,40, H 4,38 enthielt.

Es scheint nach dem Allen, dass Gellatly diejenige Art von Beeren unter den Händen hatte, welche Kane als „reife“ bezeichnet. Die Erscheinung, welche er beim Extrahiren mit Aether beobachtete, habe auch ich wahrgenommen, mit dem Unterschiede jedoch, dass der grüne Körper kein Harz, sondern ein Fett war, welches durch Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat sich verseifen liess und Glycerin lieferte.

Um die zwischen den Angaben Kane's und Gellatly's bestehenden Widersprüche aufzuklären, liess Bolley Versuche anstellen (Polyt. Centralbl. 1860, p. 1125), bei welchen durch Extraction der Beeren mit Aether etc. ein Körper erhalten wurde, welcher in 100 Th. enthielt:

	1.	2.
C	58,87	60,239
H	4,66	4,180

Ueberdiess zeigte derselbe ein mit dem Quercetin ganz übereinstimmendes Verhalten gegen Blei- und Silberlösungen.

Aus dem früher Angeführten lässt sich schliessen, dass die zu diesen Versuchen verwendeten Beeren von der Art waren, welche Kane als „unreife“ oder „olivenfarbige“ bezeichnet.

Später haben noch Ortlieb, Lefort und Schützenberger über die Persischen Beeren gearbeitet. Ortlieb (Bulletin de la société industrielle de Mulhouse t. **30**, p. 16)

hat drei Farbstoffe unterschieden, die er *Oxyrhamnin*, *Rhamninhydrat* und *Rhamnin* nennt. Er führt jedoch nur Weniges über deren Eigenschaften an und hat dieselben behufs der Analyse bei 140° C. getrocknet, weshalb seine Zahlen mit denen der übrigen Autoren nicht wohl vergleichbar sind.

Lefort (Compt. rend. t. **63**, p. 840 u. 1081) führt an, dass es zwei isomere Rhamninfarbstoffe gebe, wovon der eine, „*Rhamnegin*", in Wasser löslich, der andere, „*Rhamnin*", darin unlöslich sei. Für beide stellt er, ohne Angabe seiner analytischen Resultate, die Formel $C_{12}H_6O_5 . 2HO$ auf. Das Rhamnegin soll durch Lösen in concentrirter oder verdünnter kalter Schwefelsäure, Salzsäure und eine gewisse Anzahl neutraler Salze (die nicht näher bezeichnet sind) in Rhamnin übergehen. Nach seiner Ansicht bildet sich in den Beeren das Rhamnegin früher als das Rhamnin, und beim Färben verbindet sich nur das erstere mit der Faser.

Schützenberger endlich sagt in seinem Traité des matières colorantes t. **2**, p. 444, er habe mit Bertèche das Rhamnetin Gellatly's studirt, und gefunden, dass es sich, mit Kalihydrat zusammen geschmolzen, wie Quercetin verhallte. Er stellt für dasselbe die Formel $\mathrm{\Theta}_{12}H_{10}\Theta_5$ auf.

Die im Vorstehenden angeführten Arbeiten lassen erkennen, dass es zwei verschiedene Arten von Rhamnusbeeren und mindestens zwei verschiedene Arten von Rhamnusfarbstoffen giebt. Ob die Verschiedenheit der Beeren durch einen verschiedenen Grad der Reife bedingt ist oder durch die Abstammung von verschiedenen Rhamnusarten, lässt sich mit Sicherheit nur in der Heimath dieser Sträucher ausmachen.

Die Existenz zweier Farbstoffe ist durch die Mehrzahl der vorliegenden Untersuchungen bestätigt, und man darf wohl annehmen, dass Fleury's und Lefort's Rhamnin, Kane's Chrysorhamnin und Gellatly's Rhamnetin denselben Körper in verschiedenen Graden der Reinheit bedeuten. Dasselbe gilt, glaube ich, von Gellatly's Xanthorhamnin und Lefort's Rhamnegin; dagegen halte ich Kane's Xanthorhamnin nicht für übereinstimmend mit dem Xanthorhamnin von Gellatly, wie ich später noch darzuthun Gelegenheit haben werde. Drei verschiedene Farbstoffe hat bis jetzt ausser

Ortlieb noch Niemand beobachtet, und über die Beziehungen der unzweifelhaft vorhandenen beiden sind die Angaben sehr widersprechend. Kane glaubt, wie schon angeführt, dass das Xanthorhamnin aus dem Chrysorhamnin entstehe; Gellatly hat das letztere durch Spaltung des ersteren erhalten, und Lefort hält beide für isomer und das Rhamnegin ohne Spaltung in Rhamnin überführbar. Endlich ist es noch zweifelhaft, ob das Rhamnetin identisch mit Quercetin ist, mit welchem es allerdings wenigstens sehr grosse Aehnlichkeit hat; dass Xanthorhamnin mit Quercitrin nicht identisch sein kann, ist wohl klar.

Durch die vorliegende Arbeit hoffe ich zur Lösung wenigstens der wichtigsten Zweifel beizutragen. Ich habe zu derselben Beeren verwendet, welche zu den olivengrünen gehören und beim Zerstossen ein Pulver von angenehm grünlich-gelber Farbe lieferten. Durch blosses Anrühren desselben mit Wasser und Durchseihen durch Gaze konnte daraus rohes Rhamnetin in ziemlicher Menge erhalten werden. Für meinen Zweck habe ich indessen von dieser Art der Darstellung abgesehen, da es mir wünschenswerth war, so Viel als möglich von den chemischen Bestandtheilen der Beeren zu isoliren.

Zuerst wurden die Beeren durch wiederholtes Auskochen mit Petroleumäther, der von den Farbstoffen nur wenig löste, entfettet, und dadurch nicht weniger als 2 p.C. eines schmierigen Fettes erhalten, welches mit dem aus braunen Beeren gewonnenen, oben erwähnten, identisch zu sein schien. Die weitere Behandlung war eine doppelte: Ein Theil der Beeren wurde hinter einander mit Wasser und Weingeist ausgekocht, die Abkochungen durch neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt u. s. w. Ein anderer Theil dagegen wurde in einem Verdrängungsapparate zuerst mit Weingeist von 80 p.C., sodann mit Wasser und endlich mit Aether erschöpft. Auf diese Weise gelangte ich dahin, folgende Stoffe in mehr oder weniger reinem Zustande aus den Beeren abzuscheiden: den in Wasser löslichen Farbstoff, der zweckmässig *Rhamnin* genannt werden kann; den in Wasser unlöslichen Farbstoff, das *Rhamnetin;* einen durch Leimlösung fällbaren Körper, den ich als *Rhamningerbstoff* bezeichnen will; eine stickstoffhaltige

Verbindung, die ihrer Eigenschaften wegen *Rhamninferment* heissen kann; einen gummiartigen Körper, *Rhamningummi*. Letzteres ist wahrscheinlich identisch mit dem Saccharid, welches bei der Spaltung des Rhamnins entsteht.

Das *Rhamnin* ist neben Gummi und Gerbstoff in den weingeistigen Auszügen enthalten. Versetzt man diese in kleinen Portionen mit absolutem Alkohol, so entsteht zuerst eine Trübung, welche nach einiger Zeit als schmieriger, fast harzähnlicher, schwarzbrauner Niederschlag fest an den Wänden und auf dem Boden des Gefässes sich absetzt. Er besteht aus dem Rhamningummi mit wenig Rhamnin. Bringt eine hinzugefügte Portion Alkohol keine Trübung mehr hervor, so tritt eine solche auf Zusatz von Aether ein. Allein diese Trübung verwandelt sich beim Umrühren oder Schütteln schnell in käseartige Flocken von rein gelber Farbe, die aus noch nicht völlig reinem Rhamnin bestehen. In der ätherisch-weingeistigen Flüssigkeit bleibt noch eine geringe Menge davon neben Gerbstoff gelöst.

Das durch Aether, wie eben bemerkt, abgeschiedene Rhamnin war amorph; beim Auswaschen mit Aether, was möglichst rasch geschehen muss, wenn man ein schönes Präparat erhalten will, zogen sich die Flocken auffällig zusammen, und beim raschen Trocknen im Vacuum erhielt ich eine schön goldgelbe Masse von der schwammigen Beschaffenheit des Tannins. Auf dem Filter zerfloss ein Theil der Flocken und zog sich, wie Fett, in das Papier. Ein solches Zerfliessen fand stellenweise auch beim Trocknen im Vacuum und beim langsamen Eintrocknen in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur statt. Das Rhamnin hinterblieb dabei als gummiartige Masse, wie sie stets aus schwach weingeistiger oder wässeriger Lösung erhalten wurde.

Krystallisirt konnte ich es nur durch ganz langsame freiwillige Verdunstung der alkoholischen Lösung oder durch portionenweisen Zusatz von Aether zu einer solchen in langen Zwischenräumen erhalten. Unter dem Mikroskop erschienen die so erhaltenen Krystalle als dünne Nadeln; ihre Farbe war theils blassgelb, theils goldgelb. Selbst durch wiederholte Behandlung auf gleiche Weise war es mir nicht mög-

lich, das Rhamnin vollkommen stickstofffrei zu erhalten; die ersten Proben enthielten davon bis zu 0,8 p.C., obgleich sie sehr rein aussahen.

In Wasser, Weingeist und Essigsäurehydrat ist das Rhamnin bei jeder Temperatur, in absolutem Alkohol nur beim Kochen leicht löslich; daher tritt eine Fällung ein, wenn zu einer nicht allzu verdünnten weingeistigen Lösung absoluter Alkohol gemischt wird. Dabei schmolz es, wie auch Gellatly beobachtet hat und die Flüssigkeit sättigte sich so stark, dass sie nach dem Erkalten erstarrte. Das Ausgeschiedene war jedoch nicht krystallisirt, sondern bestand, unter dem Mikroskop gesehen, aus sphärischen, den Hefenzellen ähnlichen Körperchen. Auch in einem Gemische von Aether und Alkohol ist das Rhamnin nicht unlöslich; dagegen wird es kaum von reinem Aether und von Chloroform gelöst.

Das möglichst gereinigte Rhamnin besitzt nur einen schwachen Geschmack, während das weniger reine deutlich süsslich-bitter schmeckt.

Die wässerige Lösung besitzt eine schön goldgelbe Farbe, welche ebenso wie die der weingeistigen bei längerem Stehen in Braun übergeht. Sie wird nicht gefällt durch essigsaures Kupferoxyd, neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd, essigsaures Zinkoxyd, essigsaure und schwefelsaure Thonerde (die Farbe wird intensiver gelb ohne Dichroismus), Zinnchlorür und Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Leimlösung, Barytlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich vorübergehend ein aromatischer Geruch und die Flüssigkeit trübt sich. Beim Kochen mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht ein brauner Niederschlag und beim Kochen mit salpetersaurem Silberoxyd wird Silber mit lichtgrauer Farbe und geringem Spiegel reducirt, ohne dass die Flüssigkeit eine auffällige Färbung annimmt. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen durch das möglichst gereinigte Rhamnin nicht reducirt. Thonerdehydrat entzieht in der Wärme und im Ueberschusse angewendet, das Rhamnin der Lösung ziemlich vollständig.

Die Lösung in Weingeist von 80 p.C. ist weniger intensiv gefärbt als die wässerige und wird von den Bleisalzen bei

gewöhnlicher Temperatur schön und rein gelb (mit einem Stich ins Orange) gefällt. Gegen essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich in der Hauptsache wie die wässerige Lösung; doch ist der Silberniederschlag dunkler und ohne Spiegel.

Eisenchlorid färbt die Lösungen tief olivengrün, Nitroprussidnatrium beim Erwärmen dunkelbraunroth, Chlorkalklösung (auch übermangansaures Kali) schön und tief dunkelgrün. Ueberschuss dieser Reagentien färbt braunroth; die Lösungen derselben müssen desshalb sehr verdünnt genommen werden. Das Verhalten gegen diese Reagentien ist indessen nicht charakteristisch für das Rhamnin, da alle Glieder der Melingruppe (das Morin eingeschlossen) in ähnlicher Weise verändert werden und dabei nur gradweise Verschiedenheiten zeigen.

Weder schwefelsaures Natron, noch Chlornatrium, noch verdünnte Schwefelsäure bringen in der wässerigen Lösung eine Fällung hervor. Dagegen ist das Rhamnin spaltbar durch Säuren und durch das erwähnte Rhamninferment; Emulsin und Malzaufguss sind ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden, in kurzer Zeit beim Erwärmen. Eine Lösung des Rhamnins in concentrirter Schwefelsäure erleidet bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit dieselbe Veränderung. Der Vorgang eines Spaltungsprocesses hierbei ist dadurch erkennbar, dass neben dem ausgeschiedenen unlöslichen Rhamnetin in der Lösung sich ein gummiartiger Körper befindet, welcher beim Kochen alkalische Kupferlösung reducirt.

Mit Alaun oder Zinnsalz gebeizter Thibet wurde von der wässerigen Lösung entweder gar nicht oder doch nur ungenügend gefärbt. Die Färbung trat jedoch in sehr befriedigender Weise ein, wenn der Rhamninlösung etwas von dem Rhamninferment oder von einem wässerigen Aufgusse der olivengrünen Beeren beigemischt wurde. Hieraus folgt, dass beim Färben mit Rhamnusbeeren nicht Rhamnin (Rhamnegin, Lefort), sondern Rhamnetin sich mit der Faser verbindet, und es erklärt sich, wesshalb die braunen Beeren, ungeachtet ihres Reichthums an Rhamnin, sich nicht zum Färben eignen.

Zugleich ist damit aber auch das Mittel angedeutet, durch welches man dieselben nutzbar machen kann. Uebrigens scheinen die Glukoside überhaupt sich schwieriger mit der Faser zu verbinden, als ihre analogen Spaltungskörper; denn auch mit der Ruberythrinsäure hat Rochleder dieselbe Erfahrung gemacht und mit dem Glukosid des Safrans verhält es sich, wie ich mich überzeugt habe, ebenso.

Mit der nun auch durch meine Untersuchung bestätigten Spaltbarkeit des Rhamnins stehen die Angaben von Kane und Lefort in Widerspruch. Denn wenn auch eine Isomerie des Rhamnins mit dem Rhamnetin nicht unmöglich wäre, so ist es doch kaum begreiflich, wie letzteres durch Kochen mit Wasser unter Luftzutritt wieder in das Glukosid verwandelt werden sollte. Durch Behandlung möglichst gereinigten Rhamnins auf die von Kane am angeführten Orte angegebene Weise habe ich denn auch bei wiederholten Versuchen kein Rhamnin erhalten. Vielleicht findet man aber in den folgenden, von mir gemachten Beobachtungen eine wahrscheinliche Erklärung. Als ich nämlich unvollständig gereinigtes Rhamnetin auf gleiche Weise behandelte, erhielt ich einen Rückstand, welcher theilweise in Wasser löslich war. Die Lösung hinterliess auch nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher das Ansehen von Kane's Xanthorhamnin hatte. Selbst die Zusammensetzung zeigte damit eine nahe Uebereinstimmung. 0,140, bei 100° getrocknet, lieferten: Asche 0,006, welche stark alkalisch reagirte, 0,283 CO_2 und 0,0855 Wasser, entsprechend C 52,9 und H 6,4 p.C. Seine Eigenschaften aber waren nicht die des Rhamnins. Die wässerige Lösung färbte mit Alaun gebeizten Thibet leicht, und zwar gelb mit einem braunen Stich. Sie wurde von Leimlösung, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure gefällt. Neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd brachten schmutzig braungelbe, gallertartige Niederschläge hervor. Alkalische Kupferlösung wurde beim Erwärmen reducirt. Im Uebrigen verhält sie sich gegen die oben angeführten Reagentien dem Rhamnin ähnlich. Ich halte es für das Wahrscheinlichste, dass dieser Stoff ein Gemenge von Rhamningerbstoff mit Rhamnin und Rhamningummi war, welche dem Rhamnetin hartnäckig anhängen.

Bei der Schwierigkeit der Reinigung, welche ich sowohl für das Rhamnin als für das Rhamnetin fand, ist es wohl denkbar, dass Kane ebenso wie Lefort nicht vollkommen reine Stoffe unter den Händen gehabt haben, und daraus würden sich ihre Angaben erklären.

Was die Zusammensetzung des möglichst gereinigten, jedoch noch nicht vollkommen stickstofffreien Rhamnins betrifft, so weichen die von mir erhaltenen analytischen Resultate von denen Gellatly's ab, was möglicherweise in einem verschiedenen Grade der Austrocknung seinen Grund hat. Die von mir untersuchten Proben waren zuerst im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, sodann im Schiffchen bis zum Schmelzen erhitzt worden und zeigten sich aschefrei.

1) 0,1285 = CO_2 0,255 HO 0,0615,
2) 0,116 = CO_2 0,2355 HO 0,0600,
3) 0,196 = CO_2 0,389 HO 0,0966.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.	Mittel
C	54,120	54,209	54,141	54,156
H	5,317	5,747	5,527	5,530
O	—	—	—	40,314

No. 1 und 2 aus olivengrünen, No. 3 aus braunen Beeren dargestellt.

Diese Zahlen stimmen mit den von Rochleder für die Ruberythrinsäure (C 54,1, H 5,1), von Hlasiwetz (C 54,05, H 5,15) und von mir (C 54,2, H 5,3) für das Quercitrin gefundenen sehr nahe überein. Mit der Ruberythrinsäure ist das Rhamnin selbstverständlich nicht in Beziehung zu bringen, während der Annahme, dass es mit dem Quercitrin isomer sei, Nichts entgegen zu stehen scheint.

XVII.

Ueber die Werthbestimmung des Indigs.

Von

Georg Leuchs in Nürnberg.

Die Versuche der Herren Erdmann und Frisch (dies. Journ. **92**, 485), welche durch die von Ullgren (dies. Journ. **97**, 57) bestätigt wurden, haben den Beweis geliefert, dass die bekannten, auf Zerstörung des in Schwefelsäure gelösten Indigs durch titrirte oxydirende Flüssigkeiten beruhenden Methoden der Werthbestimmung des Indigs viel zu hohe Zahlen geben, da ausser dem Indigblau auch andere das Indigblau im Indig begleitende Stoffe von den Massflüssigkeiten verbrauchen. Diese ebenso interessanten als werthvollen Untersuchungen waren die Veranlassung zur Aufstellung nachstehender Prüfungsmethoden, welche auf die bekannte Erscheinung des Verblauens einer durch Alkalien und reducirende Stoffe hergestellten Indigweisslösung durch Einwirkung:

a) des Sauerstoffs der Luft,

b) von oxydirenden Flüssigkeiten,

beruhen.

ad a. *Bringt man nämlich aufs feinste geriebenen Indig durch Alkalien und reducirende Stoffe in Lösung, entfernt, wenn erforderlich, die letzteren und lässt die Indigweisslösung durch Schütteln mittelst Luft verblauen, so sollte das verbrauchte Sauerstoff- resp. Luftvolumen ein genaues Maass für den Indigblaugehalt sein.*

Die angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Nach der Rechnung sollten nämlich

1,00 Grm. reines Indigblau resp. Indigweiss bei 760 Mm. Bar. 46,29 C.C. mit Feuchtigkeit gesättigten Sauerstoff, resp. Luft von 17° C. verbrauchen.

Die Versuche ergaben dagegen bei durch Verblauen einer Indigweisslösung dargestelltem und durch Sublimation etc. weiter gereinigten Indigblau bei demselben Barometerstand und Temperatur:

für 0,50 Grm. Indigblau 23,03 C.C., also für 1,00 Grm. 46,06 C.C.;

für 0,50 Grm. Indigblau 22,75 C.C., also für 1,00 Grm. 45,5 C.C.

In gleicher Weise stimmen die Ergebnisse der Versuche, welche ich mit Indigsorten des Handels anstellte, mit denjenigen, die derselbe Indig beim Wägen des aus der Indigweisslösung durch Lufteinschlagen erhaltenen, ausgewaschenen und getrockneten Indigblaus gab.

Es wurden nämlich bei ordinärem Java durch Wägen genau 27 p.C. reines Indigblau gefunden.

0,431 Grm. desselben Indigs brauchten 5,4 C.C. Luft, entsprechend 0,1166 Grm. oder 26,8 p.C. Indigblau.

0,2155 Grm. desselben Indigs 2,75 C.C. Luft, entsprechend 27,5 p.C. Indigblau.

Zwei andere Versuche gaben 26,5 und 27 p.C. Indigblau.

Ich unterlasse es, eine detaillirte Angabe aller von mir unter Anwendung der verschiedensten Reductionsmittel und zum Theil sehr zusammengesetzter Apparate, deren Herstellung mir viel Mühe und Zeit kostete, angestellter Versuche zu machen und erwähne nur, dass

bei Anwendung von Eisenvitriol und Kalk als Reductionsmittel die genauesten Zahlen erhalten werden, dagegen die Verwendung von Kalilauge und Glukose leichtere und raschere Ausführung ermöglicht, die Methode mir im Allgemeinen gut stimmende Zahlen gegeben hat;

dagegen in mehreren wiederholten Fällen dieses nicht der Fall war, ob in Folge unvollständigen Verblauens des Indigweisses oder des Gehalts an durch den Sauerstoff der Luft oxydirbaren Stoffen oder gemachter Fehler bei der Ausführung lasse ich unentschieden.

Ich gehe sogleich zu der unter b) erwähnten Methode über:

der Bestimmung des Indigblaus resp. Indigweisses durch oxydirende Flüssigkeiten,

welche mir stets nahezu übereinstimmende Zahlen geliefert und ausserdem vor der eben beschriebenen den Vorzug hat, dass sie auch von Nichtchemikern ausgeführt werden kann.

Führt man den Indig durch Vitriol und Kalkmilch in Indig-

weisskalklauge über, nimmt einen Theil der klaren Indiglösung heraus und lässt ihn in eine mittelst Schwefelsäure angesäuerte schwefelsaure Eisenoxydammoniaklösung laufen, so findet sofort vollkommenes Verblauen statt unter Bildung von Wasser und Reduction einer dem vorhandenen Indigweiss und gebildeten Indigblau entsprechenden Menge Eisenoxyds zu Oxydul, welch letzteres, nach dem Abfiltriren des Indigblaus, auf eine der bekannten Methoden, z. B. durch $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung gemessen werden kann. Zur Begründung der Anwendbarkeit der Methode wurde eine Indigweisslösung bereitet durch Auflösen von 10 Grm. Indig in 3000 Grm. Wasser unter Zuhülfenahme von 35 Grm. Kalk und 30 Grm. Vitriol.

Das Verblauen dieser Lösung wurde durch Aufgiessen von etwas Petroleum zu verhüten gesucht.

Von der Lösung wurden 50 C.C. herausgenommen und zu 100 C.C. obiger Eisenoxydlösung gegeben. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Indigblaus wurden:

a) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
b) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
c) für 40 C.C. Flüssigkeit 1,45, also für 50 C.C. = 1,8 C.C.
$^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt und das erste Mal ganz gleiche Zahlen erhalten, das zweite Mal dagegen

a) für 50 C.C. = 1,75 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung,
b) für 50 C.C. = 1,8 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass gleiche Mengen Indigweiss gleiche Mengen Eisenoxyd reduciren.

In der Mehrzahl der Fälle wurden für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht. Wir haben aber 50 C.C. Indigweisslösung mit 100 C.C. Eisenoxydlösung versetzt, demnach obige Zahl zu verdreifachen, um die für 50 C.C. Indigweisslösung verbrauchten C.C. chromsaure Kalilösung zu finden und erhalten so 5,25 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Lösung für 50 C.C. Indigweisslösung.

Bei einem weiteren Versuch versetzte man 100 C.C. der-

selben Indiglösung mit 20 C.C. $^1/_{10}$ Eisenoxydlösung und gebrauchte nach der Filtration für je 50 C.C. Flüssigkeit:

a) 4,5 C.C.
b) 4,25 C.C.

im Mittel 4,37 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung,

demnach für 120 C.C. Flüssigkeit oder 100 C.C. Indigweisslösung 10,49 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung.

Es wurden ferner 200 C.C. Indigweisslösung mit 20 C.C. einer etwas stärkeren als $^1/_{10}$ normalen Eisenoxydlösung versetzt und vom Filtrat

für 50 C.C. 4,7 C.C.
„ 100 „ 9,3 „

also für 150 C.C. 14,0 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

und demnach für 220 C.C. Flüssigkeit oder 200 C.C. Indigweisslösung 20,54 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht.

Die oben genannten Versuche haben demnach ergeben

für 50 C.C. Indigweisslösung 5,25 C.C.
für 100 C.C. Indigweisslösung 10,49 C.C.
für 200 C.C. Indigweisslösung 20,54 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung.

In ähnlicher Weise wurden 3 weitere Versuche mittelst einer ganz schwachen Indiglösung angestellt und

für 50 C.C. 0,8 C.C.
für 100 C.C. 1,5 C.C.
für 150 C.C. 2,4 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Diese Versuche liefern den Beweis, dass proportionale Mengen Indigweiss proportionale Mengen Eisenoxyd reduciren.

Diess wurde durch zwei weitere Versuche bewahrheitet. Zu dem ersten Versuch verwandte ich 1,40 Grm. Indig, 3 schwefelsaures Eisen und Kalk und 340 C.C. Wasser; zu dem zweiten 2,10 Grm. desselben Indig, eben so viel Eisensalz, Kalk und Wasser. Von den erhaltenen Indigweisslösungen wurden je 100 C.C. herauspipettirt, die ersten 100 C.C. zu 20 C.C., die zweiten 100 C.C. zu 30 C.C. $^1/_{10}$ Eisenoxydlösung gegeben und das Indigblau abfiltrirt. Das Filtrat brauchte

für 50 C.C. a) 3,45 C.C.
b) 3,45 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung,

demnach 120 C.C. = 100 C.C. Indigweisslösung = 8,28 und 340 C.C. Indigweisslösung (oder 1,40 Indig) = 28,152 C.C. $^{1}/_{10}$ Chromlösung.

50 C.C. von 2 brauchten:

a) 4,75 C.C.

b) 4,75 C.C. $^{1}/_{10}$ Chromlösung,

demnach 130 C.C. = 100 Indigweisslösung = 12,35 C.C. oder 340 Indigweisslösung (= 2,10 Indig) = 41,99 C.C. $^{1}/_{10}$ Chromlösung.

Die bei 2 verwendete Indigmenge verhält sich zu der bei 1 verwendeten wie 3 : 2 und sollten demnach die gefundenen C.C. $^{1}/_{10}$ Chromlösung in gleichem Verhältniss stehen, wie es in der That der Fall ist, denn

$$3 : 2 = 41,99 : x$$

x = 27,993, anstatt der gefundenen 28,152 C.C. Chromlösung.

Die Differenz beträgt 0,159 C.C. Chromlösung und erscheint sehr klein, wenn man bedenkt, dass das Endergebniss durch nahezu Verzehnfachung der ursprünglich für 50 C.C. Eisenlösung verbrauchten C.C. $^{1}/_{10}$ Chromlösung erhalten wurde.

Es bleibt noch übrig, zu entscheiden, ob obige Methode im Princip richtig ist. Zu diesem Zwecke wurden von der unterdessen mit der schwächeren Indigweisslösung vermischten stärkeren Lösung zweimal 100 C.C. herausgenommen.

Die ersten 100 C.C. wurden mit Luft geschüttelt, filtrirt, das Indigblau auf dem Filter mit destillirtem Wasser und Salzsäure und zu wiederholten Malen dann noch mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Man erhielt 0,1175 Grm. Indigblau.

Die zweiten 100 C.C. in Eisenoxydlösung gegeben, mittelst $^{1}/_{10}$ Chromlösung gemessen und für die ganze Menge 9,1 C.C. gebraucht.

1 Aeq. Indigweiss ist im Stande aus 1 Aeq. Eisenoxyd 2 Aeq. Oxydul zu bilden, denn

$$C_{16}H_6NO_2 + Fe_2O_3 = 2FeO + C_{16}H_5NO_2 + HO.$$

1 C.C. $^{1}/_{10}$ Chromlösung entspricht aber $^{2}/_{10000}$ At. Eisenoxydul oder $^{1}/_{10000}$ At. Eisenoxyd, Indigweiss oder Indigblau

in Grammen ausgedrückt, also ist 1 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung = 0,0131 Grm. Indigblau.

Obige 9,1 C.C. entsprechen also 0,11921 Grm. Indigblau, welche Zahl mittelst der oben auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen genügend stimmt.

Für 1,4 Grm. einer Indigsorte, welche nach früheren Versuchen 27 p.C. Indigblau enthielt, habe ich 28,152 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung verbraucht, welche für 1,31 Grm. 26,34 C.C. entsprechen und diese Zahl ist gleich dem Procentgehalt der Substanz an Indigblau. *Die Umwandlung erfolgt demnach nach Atomgewichten.*

Damit 1 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung = 1 p.C. Substanz anzeige, hat man 1,31 Grm. Indigblau oder Indig abzuwägen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass zur Erlangung guter Ergebnisse für gehörige feine Vertheilung des Indigs, für Anwendung der genügenden aber nicht allzugrossen Menge Kalk und Vitriol und für Herstellung einer vollkommen gelben Indiglösung und für möglichste Verhütung des Verblauens durch die atmosphärische Luft Sorge getragen werden muss. In letzterer Hinsicht könnten verschiedene Vorrichtungen angewandt werden. Ich bediene mich zur Herstellung der Indigweisslösung einfacher, hoher, cylinderförmiger mittelst gut schliessenden Glasstopfen versehener Gläser, welche genau 300 C.C. fassen oder, wenn etwas mehr, eine entsprechende Menge Kiesel oder böhmische Granaten zugesetzt erhalten und löse darin von der zu prüfenden Indigsorte je 1,31 Grm. Ist vollkommene Lösung erfolgt, so nehme ich 100 C.C. davon heraus, gebe sie zu 66$^2/_3$ C.C. einer mittelst Schwefelsäure angesäuerten $^1/_{10}$ Eisenalaunlösung, filtrire und messe 100 C.C. vom Filtrate mittelst $^1/_{10}$ Chromlösung entweder in einer Messröhre, welche in $^1/_5$ C.C. eingetheilt ist oder in einer eigens hierfür bestimmten, bei welcher ein Raum von 20 C.C. in 100 Th. getheilt ist. Jeder verbrauchte Theilstrich entspricht dann 1 p.C. Indigblau im Indig.

Auf diese Weise wurden nachstehende Versuche ausgeführt. Es wurden je 1,257 Grm. eines feinen Indigs in zwei Stöpselgläsern gelöst. 100 C.C. von dem im Glase zu 66$^2/_3$ $^1/_{10}$ mittelst Schwefelsäure angesäuerter Eisenalaunlösung ge-

geben und hiervon 100 C.C. mittelst $^1/_{10}$ chromsaurer Lösung gemessen. Man verbrauchte 56 Theilstriche ($= \frac{56}{5} = 11,2$ C.C.). Würde zu dem Versuche 1,31 Grm. Indig verwendet worden sein, so würde ich 58,36 Theilstriche verbraucht haben und diese Zahl dem Procentgehalt an Indigblau entsprechen.

100 C.C. der zweiten Indiglösung wurden durch Lufteinschlagen blau gemacht, mittelst Salzsäure übersättigt, der Niederschlag mittelst Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. *Man erhielt* 0,234 *Grm. Indigblau.*

Diese 100 C.C. Lösung (oder = 0,2346 Indigblau) entsprechen dem $^1/_3$ Theil der ganzen verwendeten Indigmenge, also: $\frac{1,257}{3} = 0,419$ Grm. Indig.

Nach obigem Versuch enthält dagegen 1,00 Grm. Indig 58,36 p.C. Indigblau, *demnach* 0,419 *Grm.* 0,244 *Grm.* Indigblau, welche Zahl nahezu mit der durch Wägen erhaltenen stimmt. Es wurden ferner in beiden Stöpselgläsern die herausgenommenen 100 C.C. Indiglösung durch Wasser ersetzt, die Gläser wieder zugekorkt, nach vollkommenem Gelbwerden je 100 C.C. mit $66^2/_3$ C.C. Eisenalaunlösung versetzt und von der filtrirten Lösung 100 C.C. mittelst chromsaurer Lösung bestimmt.

Man gebrauchte in beiden Fällen 37,5 Theilstriche, da die Indiglösung, welche 56 Theilstriche chromsaurer Lösung verbrauchte, um $^1/_3$ verdünnter war, so hätte ich nach der Rechnung brauchen sollen:

$$\begin{array}{r} 56 \\ -\ 18,66 \\ \hline 37,34 \end{array} \text{ Theilstriche.}$$

Also auch hier Uebereinstimmung.

Der Versuch beweist ausserdem, dass im Indigsatz kein Indigweiss gebunden, d. h. ungelöst enthalten war.

XVIII.

Ueber die Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen.

Von

Dr. Wilh. Gintl,

Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(A. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Juli 1868.)

Die bisher zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Roheisen in Anwendung gebrachten Methoden lassen sich wesentlich auf zwei Principien zurückführen. Sie beruhen entweder auf einer directen Oxydation des Roheisens und Fällung und Bestimmung der durch Oxydation des vorhandenen Schwefels entstandenen Schwefelsäure als Barytsalz, oder sie bezwecken zunächst die Ueberführung des vorhandenen Schwefels in Schwefelwasserstoff, durch dessen Umsetzung mit einem geeigneten löslichen Metallsalze zuerst ein unlösliches Schwefelmetall dargestellt und dieses entweder direct gewogen oder, was präciser ist, nach vorgehender Oxydation desselben ein passendes schwefelsaures Salz dargestellt und aus der Menge dieses endlich der ursprüngliche Schwefelgehalt berechnet wird. Die ersteren, zu denen die von Morfit und J. Booth *) angewandte und die von J. Nicklès **) empfohlene gehören, sind, wie das schon von E. Nicholson und D. Price ***), dann von G. Lippert †), so wie von R. Fresenius ††) erörtert worden ist, und wie ich mich neuerlich wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte, ziemlich unzuverlässig und kaum anzuempfehlen, während letztere, welche ursprünglich von E. Nicholson und D. Price in ihrer unten genannten Abhandlung angegeben, und später von G. Lippert sinnreich modificirt wurde, zumal unter Beachtung der zuletzt von R. Fresenius in seiner

*) Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 264, p. 388 u. No. 265, p. 411.

**) Compt. rend. t. 55, 503.

***) Philos. Magaz. (4) 11, No. 71, p. 169.

†) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 39.

††) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 439, so wie dessen Anleitung zur quant. chem. Analyse, 5. Aufl., p. 823.

trefflichen Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse angegebenen Sicherheitsmaassregeln ohne Zweifel völlig genaue Resultate erreichen lässt. Dagegen lässt sich anderseits nicht läugnen, dass eben diese letztere Methode der Schwefelbestimmung, was ihre Ausführung erfordert, ziemlich mühevoll und zeitraubend ist, wie denn auch der Umstand, dass man völliger Sicherheit halber immer genöthigt ist, den in Salzsäure unlöslichen Rückstand mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron zu schmelzen, und die so erhaltene Masse weiter auf Schwefelsäure zu prüfen und diese nöthigenfalls zu bestimmen; abgesehen dass die Complication, die das Verfahren hierdurch erleidet, eben nicht zur Verminderung der Fehlerquellen beiträgt. Es schien mir unter diesen Umständen nicht ganz überflüssig, ein einfacheres Verfahren zur Bestimmung des Schwefelgehalts aufzusuchen, und anlässlich verschiedener Roheisenanalysen, wie sie mir im hiesigen Laboratorium wiederholt vorgekommen sind, hatte ich mehrfach Gelegenheit, darauf bezügliche Versuche anzustellen, deren Resultate so günstig waren, dass ich das Verfahren, zu dessen Anwendung sie mich führten, als ein recht brauchbares, der Mittheilung für werth erachte. Mein Verfahren, wie ich es anzuwenden pflege, ist in Kürze folgendes. Ich bringe eine abgewogene, nicht zu geringe Menge des zu prüfenden mässig fein vertheilten Roheisens in einen geräumigen Glaskolben und übergiesse dasselbe mit etwa der 20fachen Menge einer mässig concentrirten, vom Säureüberschuss möglichst befreiten Auflösung von Eisenchlorid, und digerire, während ich dem Kolben eine geneigte Stellung gebe, 8—10 Stunden unter mässigem Erwärmen. (Es genügt eine Temperaturerhöhung auf 23—30° C.)

Unter schwacher Gasentwicklung und unter Bildung von Eisenchlorür erfolgt in der oben angegebenen Zeit die Lösung der Hauptmenge des Eisens, und es hinterbleibt endlich eine lockere, schwarze Masse, welche neben geringen Mengen noch ungelösten freien Eisens, sämmtlichen Graphitkohlenstoff, Schwefel, Phosphor, so wie fast den gesammten Siliciumgehalt des Roheisens enthält. Wird nunmehr dieser, nicht weiter lösliche Antheil auf einem Filter gesammelt, möglichst

rasch gewaschen und endlich getrocknet, so hat man ein Material, durch dessen directe Oxydation man leicht, und ohne Verlust befürchten zu müssen, sämmtlichen Schwefel in Schwefelsäure überführen und als Barytsalz weiter der Wägung zuführen kann. Die Oxydation nehme ich in der Art vor, dass ich die genannte rückständige Masse sammt dem Filter in einen Porzellantiegel eintrage, dessen Boden mit einer Schicht eines Gemenges von drei Theilen salpetersaurem Kali und einem Theile Aetzkali, beide selbstverständlich schwefelsäurefrei, überdeckt ist, und nach dem Eintragen des zu oxydirenden Materials dieses weiter mit einer Partie des oxydirenden Gemenges überschichte. Der so beschickte Tiegel wird anfangs mässig und erst allmählich stärker erhitzt, und zwar so lange, bis eine möglichst vollständige Oxydation erreicht ist. Die erhaltene Schmelze, welche nunmehr allen Schwefel als schwefelsaures Salz neben gleichzeitig entstandenem phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Salze und einer Partie von Eisenoxyd enthält, wird geradezu in Wasser gelöst, die Lösung vom Ungelösten abfiltrirt, und aus dem klaren Filtrate nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure mittelst Chlorbaryum sämmtliche Schwefelsäure als Barytsalz gefällt, und endlich als solches der Wägung unterworfen. Die Resultate dieser Bestimmungsmethode fallen, sofern mit irgend einiger Präcision gearbeitet wird, sehr genau aus, und weichen kaum wesentlich von den nach der von G. Lippert und R. Fresenius mit Recht als zuverlässig empfohlenen Methode erhaltenen Resultaten ab. So fand ich in einer Sorte Roheisen bei Bestimmungen nach der G. Lippert'schen Methode, und zwar:

Bei der Bestimmung I. den Schwefelgehalt = 0,197 p.C.
" " " II. " " = 0,178 p.C.
Im Mittel sonach . . . . = 0,187 p.C.

Bei der Bestimmung nach meinem oben erörterten Verfahren, und zwar:

Bei der Bestimmung I. den Schwefelgehalt = 0,201 p.C.
" " " II. " " = 0,189 p.C.
Im Mittel sonach . . . . = 0,195 p.C.

In einer zweiten Sorte Roheisen fand ich nach der G. Lippert'schen Methode einen Schwefelgehalt von

= 0,342 p.C.

Nach meinem Verfahren einen Schwefelgehalt = 0,360 p.C.

Das Verfahren von J. Nicklès lieferte einen gelb gefärbten schwefelsauren Baryt, dem sich die letzten Reste anhängenden Eisenoxydsalzes nicht völlig entziehen liessen, aus dessen Menge sich ein Schwefelgehalt von 0,491 p.C. in demselben Roheisen berechnete.

Es ist selbstverständlich, dass sich bei der Anwendung des von mir im Vorhergehenden besprochenen Verfahrens mit Leichtigkeit auch die Bestimmung des Phosphorgehalts wird ausführen lassen, so wie dass für Fälle, wo es nicht auf äusserste Genauigkeit ankommt, auch eine Bestimmung des Siliciumgehaltes sich nebenbei ohne wesentliche Schwierigkeit erreichen lassen wird.

XIX.

Notizen.

Von

Dr. Friedrich Goppelsröder.

I. Ueber Beschwerung der Seide.

Im Jahre 1864 hatte ich Gelegenheit einen interessanten Fall von Beschwerung der Seide kennen zu lernen. Eine Bandfabrik in Basel hatte eine Partie Seide gekauft, welche nach der Aussage des Verkäufers, welcher über die Ursache des eigenthümlichen Aussehens der Waare befragt wurde, durch Meerwasser havarirte und nachher ausgewaschene, sonst aber ächte Japanseide sein sollte. Beim sogenannten Abkochen oder Absieden in kochender Seifelösung sollte diese Seide höchstens um 10 p.C. an Gewicht abnehmen, während doch gewöhnliche Japanseide beim Abkochen ungefähr 20 p.C. ihres Gewichts verliert. Das betreffende Haus glaubte desshalb einen Vortheil von circa 10 p.C. zu finden und einen höheren Preis anlegen zu können, um so mehr, als ein Muster

derselben oder einer ähnlichen Partie Seide beim Soupliren pari geblieben sein sollte. Als aber nach dem Kaufe dieser fraglichen Waare grössere Partien derselben zwei Färbern zum Souplefärben übergeben waren, mit der Empfehlung, dieselben sorgfältig zu behandeln, damit keine Gewichtsabnahme stattfinde, berichtete bald der eine der beiden Färber, dass schon durch blosses Auswaschen die Seide um 10 p.C. abgenommen habe, und dass dabei eine Unmasse von Unreinigkeiten in das Waschwasser übergegangen sei, dass demnach von Parifärben keine Rede sein könne. Der andere Seidenfärber berichtete dasselbe und schlug die chemische Untersuchung des trübe gewordenen Auswaschwassers vor, indem er selbst durch praktische Erfahrung zu der Ansicht gelangt war, dass eine Beschwerung der Seide mit Palmseife oder Palmöl oder Bleizucker stattgefunden habe.

Ich erhielt zur Untersuchung: 1) eine schmutzig gelblichweisse trübe Flüssigkeit, das heisst eine Sodalösung, womit der Färber eine Partie Seide zur vorläufigen Untersuchung behandelt hatte; 2) eine Anzahl Seidenstrangen, wie sie die Bandfabrik gekauft hatte.

Die Substanz, durch welche die Sodalösung getrübt war, bestand aus: a) einer geringen Menge eines wachsähnlichen Körpers, b) viel kohlensaurem Kalke, ziemlich viel kohlensaurer Magnesia, ziemlich viel Gyps, nebst etwas Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure. Da aber in Folge Einwirkung von Soda (unreine calcinirte des Handels) auf die zur Beschwerung der Seide angewandten Stoffe diese eine Veränderung erlitten, das heisst in andere Verbindungen sich umgewandelt haben konnten, so war eine Untersuchung der Seide selbst nothwendig.

Die Seide verlor beim Trocknen bei 100° C. 7,185 Gewichtsprocente Feuchtigkeit;

durch Behandlung mit kaltem destillirten Wasser	7,158 p.C.	9,954 p.C.
und durch weitere Behandlung mit kochendem Wasser	2,796 p.C.	

was mit dem Resultate der beiden Färber übereinstimmt.

Die trüben wässrigen Auszüge enthielten *mechanisch suspendirt:* viel kohlensauren Kalk, etwas kohlensaure Magnesia, nebst etwas Eisenoxyd und Thonerde; *wirklich gelöst:* Chlorcalcium, wenig Chlormagnesium und etwas Chlornatrium.

Eine andere Strange gab an kaltes Wasser theils mechanisch suspendirt, theils wirklich gelöst 7,384 p.C. ab, worunter 2,422 p.C. Mineral- und 4,962 p.C. organische Stoffe. An kochendes Wasser gab sie weitere 4,163 p.C. ab, wovon aber nur 0,485 p.C. mineralischer Natur waren, und hiervon nur 0,227 p.C. wirklich gelöst wurden.

Beim Einlegen der Seide in concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser konnte selbst nach Verfluss von 12 Stunden keine Veränderung bemerkt werden, und in einem salzsauren Auszuge der Seide entstand durch Schwefelwasserstoffgas keine Fällung.

Die Seide hinterliess eine grauliche Asche, deren wässeriger Auszug starke alkalische Reaction zeigte, und nebst Spuren von Kohlensäure: Schwefelsäure, Chlor, Kalk, Magnesia und Natron enthielt, während in der salzsauren Lösung der in Wasser unlöslichen Aschentheile keine schweren Metalle, wohl aber Eisenoxyd und Thonerde, Phosphorsäure, viel Kalk und Magnesia enthalten waren. Beim Uebergiessen des nach Behandlung mit Wasser gebliebenen Rückstands der Asche mit Salzsäure zeigte sich starkes Brausen, das von Kohlensäure herrührte.

Die Seide gab ausser den unorganischen Stoffen noch einen eiweissartigen und namentlich einen leimartigen Stoff an kaltes Wasser ab.

Unstreitig war etwas mit der Seide geschehen. Wenn auch die Anwesenheit von Chlornatrium darauf hindeutete, dass die Seide mit Meerwasser in Berührung gekommen sein konnte, so bewiesen doch die anderen vorgefundenen Mineralsalze, namentlich der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia, dass eine absichtliche Beschwerung stattgefunden haben musste. Auch die Menge des Chlorcalciums und Chlormagnesiums ist im Verhältnisse zu derjenigen des Chlornatriums zu gross, als dass die Anwesenheit dieser beiden

Stoffe der Berührung der Seide mit Meerwasser zugeschrieben werden dürfte.

Beschwerungen der Seide kommen nicht selten vor; sie haben oft den Nachtheil, die Seide mit der Zeit anzugreifen, ihr den Glanz und die Glätte zu nehmen, auch eine ungleiche Aufnahme der Farbstoffe zu verursachen. Letzterer Nachtheil zeigte sich deutlich beim Färben der untersuchten Seide mit Anilingrün.

II. Zusammensetzung gepressten Torfs aus der Schweiz.

Derselbe enthielt im lufttrockenen Zustande:

Wasser	23,167 p.C.	100 p.C.
Aschenbestandtheile	7,865 „	
Kohlenstoff	40,095 „	
Wasserstoff	4,528 „	
Sauerstoff	21,505 „	
Stickstoff	2,840 „	

Die Asche enthielt: Chlor, Schwefelsäure (sehr viel), Spuren von Phosphorsäure, Natron, Magnesia, Kalk (sehr viel), Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde (sehr viel).

III. Gehalt einer gypsreichen Quelle auf dem Gute Dürenberg bei Langenbruck in Baselland.

Das Wasser wurde mir im April 1862 durch den Besitzer des Dürenbergs, Herrn Altbürgermeister Burckhardt-Ryhiner, in mehreren wohlverschlossenen Flaschen zur Untersuchung übergeben, wobei ich jedoch nur auf die festen Stoffe Rücksicht nahm. Nur im Wasser einer Flasche konnte Schwefelwasserstoffgas nachgewiesen werden, welches sich möglicherweise durch Zersetzung des Gypses durch hineingefallene Korkstückchen gebildet hatte. Das Wasser reagirte schwach alkalisch, etwas auf Nitrate und enthielt nur wenig organische Stoffe.

Es enthielt in 1000 C.C.:

1,636 Grm. wasserfreien schwefelsauren Kalk (CaO,SO_3), entsprechend
2,069 „ ($CaO,SO_3 + 2HO$), ferner
0,185 „ schwefelsaure Magnesia (MgO,SO_3),
0,019 „ kohlensauren Kalk (CaO,CO_2),

0,024 Grm. kohlensaure Magnesia (MgO,CO_2),
0,008 „ kohlensaures Eisenoxydul (FeO,CO_2),
0,005 „ Kieselerde,
0,060 „ Chlor (in Verbindung mit Alkalimetallen),

ausserdem geringe Mengen von Thonerde, Baryt, Strontian, Ammoniak, Phosphorsäure, Salpetersäure und organischen Stoffen, welche, sowie auch die Alkalien, nicht quantitativ bestimmt wurden.

Die Gesammtsumme des bei 100° C. getrockneten Rückstands von 1 Liter Wasser betrug 2,503 Grm.

IV. Ueber das in Basel verkäufliche Arrow-Root.

Die im Jahre 1860 von mir ausgeführte mikroskopische Untersuchung ergab, dass das von den chinesischen Missionsstationen kommende Arrow-Root *Curcuma (leucorrhiza?)* ist. Die in Basel in den verschiedenen Apotheken verkauften Sorten waren folgende: *Maranta arundinacea* oder Marantastärke, Chili-Arrow-Root, *Manihot utilissima* oder Rio- oder Brasilianisches Arrow-Root und *Curcuma (leucorrhiza?).*

Vermischungen des ächten Arrow-Roots mit anderen Stärkemehlarten kommen hier und da vor; so fand ich zwei Mal Sagomehl mit *Maranta arundinacea*, zwei Mal Chili-Arrow-Root mit mehr oder weniger Kartoffelstärkemehl vermengt.

V. Ueber die Giftigkeit gefärbter Oblaten.

Im Jahre 1862 untersuchte ich 212 aus verschiedenen Verkaufsläden zu Basel durch die Polizei bezogene Oblatenmuster, wobei sich folgende Resultate herausstellten.

Alle rothen Oblaten erwiesen sich als giftig, indem sie mit der Oblatenmasse innig vermischte Mennige enthielten.

Die gelben Oblaten waren meist, die canariengelben immer mit Chromgelb, also chromsaurem Bleioxyd, gefärbt.

Viele der weissen Oblatenmuster enthielten Bleiweiss.

Die übrigen Farben waren unschuldiger Natur, nur die blauen und grünen Oblaten enthielten hier und da Berlinerblau und Chromgelb. Die mit Ultramarin gefärbten Oblaten hinterlassen nach dem Verbrennen eine ultramarinblaue Asche,

welche mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und dabei sich entfärbt, während die Farbe der Asche durch kochende Aetzkalilösung nicht verändert wird. Die schwarzen Oblaten hinterliessen eine röthlichgelbe Asche, worin viel Eisenoxyd; gegen Zinnsalz plus Salzsäure, gegen Chlorkalk und gegen Säuren verhielt sich die schwarze Farbe wie Blauholzschwarz. Die hell- und dunkelrosarothen Oblaten waren mit unschuldigen Farben gefärbt worden; in ihrer Asche fanden sich nur Thonerde. Die chamoisgefärbten enthielten viel Eisenoxyd, ebenso die chocoladebraunen. Die übrigen Modefarben enthielten ausser Thonerde und Eisenoxyd keine Metallverbindungen.

Bei den weissen, strohgelben, hellbläulichgrauen, blauen und grünen lässt sich aus der Färbung kein Schluss ziehen, eine chemische Untersuchung ist hier nothwendig; die schwarzen, violetten, rosagefärbten und braunen Oblaten möchten stets unschädlicher Natur sein. Die schwarzen und braunen sind, vom sanitarischen Standpunkte aus betrachtet, am meisten zu empfehlen.

Was nun aber den Gehalt der Oblaten an giftigen Farbstoffen anbetrifft, so haben sich mir bei der quantitativen Analyse rother und weisser Oblaten folgende Resultate ergeben:

1) 36 Stücke rothe Oblaten, von 5 Cm. 5$^1/_2$ Mm. Durchmesser, von 28,103 Grm. Gewicht, hinterliessen beim Einäschern 7,544 Grm. einer gelben Asche, entsprechend 26,844 p.C. des Gewichts der Oblaten. Diese Asche enthielt 4,444 Grm. Blei, entsprechend 4,902 Grm. Mennige, welche somit 17,444 Gewichtsprocente der Oblatenmasse ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt sonach 0,136 Grm. Mennige oder 0,123 Grm. Blei.

2) 20 Stück rothe Oblaten, von 5 Cm. 4 Mm. Durchmesser, von 14,754 Grm. Gewicht, enthielten 1,810 Grm. Blei = 1,996 Grm. Mennige, was 13,529 Gewichtsprocent der Oblatenmasse ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt 0,100 Grm. Mennige oder 0,090 Grm. Blei.

3) 18 Stück rothe Oblaten, von 4 Cm. 4 Mm. Durchmesser, von 7,910 Grm. Gewicht, enthielten 2,438 Grm. Blei oder 2,689 Grm. Mennige, was 33,992 p.C. der Oblatenmasse

ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt sonach 0,149 Grm. Mennige = 0,135 Grm. Blei.

4) 48 Stücke weisse Oblaten, von 2,457 Grm. Gewicht, hinterliessen 0,552 Grm. Asche, worin 0,032 Grm. Blei, entsprechend 0,041 Grm. Bleiweiss (PbO,CO_2); 100 Gewichtstheile Oblaten enthielten hiervon 1,668 p.C.

XX.

Notizen.

1) Ueber die Nadeln von *Abies pectinata*

theilt Rochleder in den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Juli 1868, folgendes mit.

Die zur Untersuchung verwendeten Nadeln waren Mitte December gesammelt. Sie wurden mit so viel Weingeist übergossen, dass sie etwas bedeckt wurden, und der Weingeist zum Sieden erhitzt. Das alkoholische Decoct wurde heiss abcolirt und die Nadeln mit siedendem Wasser behandelt. Die Behandlung mit Weingeist ist nöthig, um das Ausziehen mit Wasser vornehmen zu können. Behandelt man die Nadeln von vornherein mit Wasser, so nimmt dieses sehr wenig daraus auf. Der Weingeist entzieht den Nadeln viel Wachs, von dem später die Rede sein wird.

Das wässrige Decoct wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann in Wasser zu einem Brei vertheilt und Essigsäurehydrat zugefügt. Es löst sich ein Theil des Niederschlags auf, während ein andrer Theil ungelöst bleibt. Die Lösung wurde durch ein Filter vom ungelösten Theil getrennt, mit Ammoniak ein grosser Theil der Säure neutralisirt und dann Bleiessig zugesetzt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält den Gerbstoff der Rosskastanie ($= \Theta_{13}H_{12}\Theta_6$).

Ich habe schon früher erwähnt, dass der Rosskastanien-

gerbstoff sowohl, als das rothe Product, welches daraus durch die Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure entsteht, in einer löslichen und einer unlöslichen Modification existiren. Ich habe die mir zu Gebote stehende Portion Gerbstoff aus Tannennadeln dazu verwendet, einige Versuche über diesen Uebergang des löslichen Gerbstoffs in den unlöslichen anzustellen. Ich habe gefunden, dass der lösliche Gerbstoff ohne alle Anwendung von Wärme in die unlösliche Modification übergeführt werden kann. Wenn man eine concentrirte, wässrige Lösung des Gerbstoffs mit Salzsäure versetzt, so lange dadurch noch eine Fällung entsteht, dann das sechs- bis achtfache Volumen an Aether zufügt, umschütttelt und in einem verschlossenen Gefässe das Gemische 10 bis 12 Stunden stehen lässt, so ist der Gerbstoff in grossen, rehfarbenen Flocken vollständig ausgeschieden. Man trennt ihn durch ein Leinwandfilter vom Aether und der wässrigen, salzsauren Flüssigkeit, wäscht ihn mit Wasser ab und lässt ihn an der Luft trocken werden. Zerrieben stellt er ein rehfarbenes Pulver dar, welches in Wasser und Aether vollkommen unlöslich, in siedendem Alkohol in kleiner Menge löslich ist. Heisses Essigsäurehydrat löst diesen coagulirten Gerbstoff nicht auf. Kalilauge löst bei gewöhnlicher Temperatur nur Spuren, der nicht gelöste Gerbstoff färbt sich dabei dunkel rothbraun. Durch Kochen mit Kalilauge tritt vollkommene Lösung ein. Diese ist nicht verschieden von einer Lösung des Kastanienroths in heisser Kalilauge. Der coagulirte Gerbstoff mit Salzsäure und Alkohol gekocht, giebt eine schön rothe Lösung, während die Hauptmasse ungelöst bleibt. Mit Wasser und Salzsäure gekocht, wird der coagulirte Gerbstoff röthlich, löst sich jedoch nicht auf.

Der Uebergang aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand ist mit einem Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Gerbstoff verbunden.

$$4(\mathrm{C}_{13}\mathrm{H}_{12}\mathrm{O}_6) = \mathrm{C}_{52}\mathrm{H}_{46}\mathrm{O}_{23} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}.$$

0,2708 coagulirten Gerbstoffs gaben bei 120° C. im Kohlensäurestrom getrocknet 0,5947 Kohlensäure und 0,1132 Wasser.

	Ber.	Gef.
C_{52}	60,11	59,89
H_{46}	4,42	4,64
Θ_{23}	35,47	35,47
	100,00	100,00

Die übrigen Bestandtheile der Tannennadeln werde ich später zu besprechen Gelegenheit haben.

---

2) Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Der Aethylchloräther mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss auf 140° erhitzt, giebt nach Lieben (Anz. d. Wien. Akad.) als Hauptproducte Jodäthyl, äthylirtes Jodäthyl und Chlorwasserstoffsäure. Bei einem zu geringen Verhältniss von Jodwasserstoffsäure werden noch allerlei Nebenproducte erhalten, unter denen das äthylirte Chloräthyl bemerkenswerth ist. Das Jodäthyl wird vom äthylirten Jodäthyl durch fractionirte Destillation getrennt. Letzteres Product wird dann, um den entsprechenden Alkohol daraus darzustellen, entweder mit feuchtem Silberoxyd oder besser mit essigsaurem Silber behandelt. In beiden Fällen entwickelt sich Butylen, ausserdem wird im ersten Falle direct der äthylirte Aethylalkohol, im zweiten Falle das entsprechende Acetat erhalten, das dann durch Kali verseift werden muss.

Der äthylirte Aethylalkohol siedet bei 99° und besitzt ein spec. Gew. von 0,827 bei 0°. Unter den vier isomeren Butylalkoholen, welche die Theorie voraussehen lässt, muss dem hier erhaltenen die Formel

$$C\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \\ OH \end{array}\right.$$

beigelegt werden, wonach er als ein secundärer Alkohol und zwar als Aethylmethylcarbinol erscheint. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert dieser Alkohol weder Buttersäure noch Isobuttersäure, sondern Essigsäure.

An die in der Abhandlung niedergelegten Resultate anknüpfend discutirt Prof. Lieben die Frage, ob die von

Würtz entdeckten, aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} abgeleiteten sogenannten Hydrate (Butylen-, Amylen-Hydrat u. s. w.) eine besondere Classe von Alkoholen ausmachen, und kommt dabei zu einem negativen Resultat, indem er darauf aufmerksam macht, dass der von ihm beschriebene Butylalkohol alle Eigenschaften eines Butylenhydrats besitzt und doch zugleich als äthylirter Aethylalkohol angesehen werden muss.

---

3) Melopsit.

Diese von Breithaupt aufgestellte Mineralspecies ist von Goppelsröder der chemischen Untersuchung unterworfen worden.

Das Resultat hat nun dasjenige der bereits früher angestellten Löthrohrprobe von Prof. Fischer und das in seiner Clavis der Silicate über den Melopsit gesagte, dass er nämlich nicht zu den Thonen gehöre, bestätigt. Wie aus der nachfolgenden Zusammensetzung hervorgeht, reiht er sich zunächst an den Kerolith an, mit dem er auch äusserlich sehr viel Uebereinstimmendes hat. Während jedoch der Melopsit löslich in Salzsäure ist, ist es der Kerolith nicht. Die schwankende Zusammensetzung des Keroliths wird so angegeben:

28—63 p.C. Magnesia,
2 p.C. Thonerde,
46—53 p.C. Kieselerde,
11—21 p.C. Wasser.

Nach früheren Angaben von Breithaupt sollte im Melopsit Magnesia untergeordnet, Thonerde vorherrschend sein.

Das zur Analyse verwendete Material stammte aus Neudeck in Böhmen; es war derb, aus kleinen Trümmern bestehend; der Bruch war muschlig und glatt, von grünlichweisser Farbe. Im Kölbchen gab es ziemlich viel Wasser aus; beim Glühen zeigte sich vorübergehende schwache bis starke Schwärzung; beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali entstand eine grüne Masse.

Die Analyse zweier Proben, welche von demselben Stücke abgeschlagen worden waren, ergab folgendes Resultat:

Verlust bei 160° C.	11,538 p.C.
Weiterer Verlust beim Glühen	4,017 „
Kieselerde	44,152 „
Magnesia	31,589 „
Kalk	3,404 „
Eisenoxyd	0,019 „
Thonerde	4,949 „
	99,668 p.C.

In sehr geringer Menge sind noch vorhanden: Manganoxyd, Kali und Natron.

Die Zusammensetzung des bei 160° C. getrockneten Minerals ist demnach, auf 100 p.C. berechnet, die folgende:

Verlust beim Glühen (Wasser und organisches) .	4,558 p.C.
Kieselerde	50,099 „
Magnesia	35,844 „
Kalk	3,862 „
Eisenoxyd	0,021 „
Thonerde	5,616 „
	100,000 p.C.

Der Melopsit ist demnach kein Thonerde-, sondern ein Magnesiasilicat, mit einem nur geringen Gehalte an Thonerde.

---

4) Zur Bestimmung gewisser organischer Substanzen in Wässern

schlägt F. Bellamy (Compt. rend. t. 65, p. 799) eine Thonerdelösung vor, die man sich auf folgende Weise bereitet. In eine Lösung von 8 Grm. Alaun in 100 Wasser bringt man nach und nach 12 C.C. einer Lösung von kaustischem Kali von 10 p.C. Der Niederschlag verschwindet nach jedem Zusatz und man erhält so eine klare Lösung, die sich gut hält. Die auf diese Weise bereitete Thonerdelösung enthält fast die Hälfte Kali mehr als der Alaun und die Thonerde darin ist überdies weniger fest gebunden. Das Verfahren nun beruht auf der Thatsache, dass Thonerde mit den organischen Substanzen des Wassers unlösliche Verbindungen, sogenannte Lacke eingeht, deren mehr oder weniger dunkle Farbe auf die Menge der organischen Substanz schliessen lässt. Mit der obigen Thonerdelösung prüft der Vf. ein Wasser auf folgende Weise. Er versetzt ein Liter desselben mit 5 C.C. der Thonerdelösung, wobei dieselbe durch die dreifache Wirkung

der Masse des Wassers, der doppeltkohlensauren Salze und der organischen Substanz zersetzt wird. Nach einigen Stunden setzt sich der aus Thonerde und organischer Substanz bestehende Niederschlag ab. Der Vf. lässt den Niederschlag in einer engen Röhre absitzen und schätzt die Menge desselben durch die Höhe, welche er darin einnimmt. Letztere steht im Zusammenhang mit der Menge der mineralischen und organischen Bestandtheile des Wassers. Auch durch die Färbungen, welche dergleichen Niederschläge einem gleichen Volumen Wasser ertheilen, glaubt Vf. hinreichend genaue Resultate für die Mengen der organischen Substanz zu erhalten.

---

5) Analyse des Wilsonits.

Das zuerst von Hunt unter dem obigen Namen beschriebene Mineral von Bathurst (W.-Can.) findet sich nach E. W. Root (Sillim. Amer. Journ. **45**, No. 133, p. 47) auch in der Grfsch. St. Lawrence, N.-Y., unweit Oxbow, und zwar gleicht es bis auf die geringere Härte dem rothen Skapolith von Bolton. Pfirsichblüthrothe prismatische Aggregate, spaltbar nach zwei unter einander rechtwinkligen Richtungen. Härte 3,5. Spec. Gew. = 2,77—2,78. Glasglänzend und durchscheinend. Leicht unter Aufschäumen schmelzbar, durch concentrirte Säuren zersetzbar unter Abscheidung pulveriger Kieselsäure.

Nach Abzug von 15 p.C. beigemengtem Kalkspath ist die Zusammensetzung

Kieselerde	47,46
Thonerde	30,51
Magnesia	3,63
Kalkerde	0,53
Kali	8,78
Natron	2,43
Wasser	6,09
	99,43

ähnelnd dem Gieseckit, Parophyt, Dysyntribit und Agalmatolith.

Der Wilsonit ist begleitet von Kalkspath, grüner Hornblende (Pargasit) und Steatit und durch die ganze Masse des Minerals sind kleine Graphitblätter verstreut.

XXI.
Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe.

Von

J. Fritzsche.

(Im Auszuge aus dem Bullet. de St. Pétersbourg.)

1) Die Darstellung des in meinen früheren Abhandlungen bereits angezeigten neuen Reactifs, welches für eine ganze Reihe von festen Kohlenwasserstoffen eben so werthvoll ist, wie der Schwefelwasserstoff für die Metalle, hat mich in letzter Zeit vorzugsweise beschäftigt, und es ist mir gelungen, diesen interessanten Körper auf eine leichte Weise in grösserer Quantität zu erhalten. Die grösste Ausbeute hat mir bis jetzt folgende Methode gegeben.

500 C.C. Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 spec. Gew. werden in einem geräumigen Kolben mit 2500 C.C. Wasser verdünnt, das Gemisch auf + 90° C. erhitzt und in dasselbe eine beliebige Menge (ich habe bis 15 Grm. genommen) meines fein geriebenen Körpers $C_{14}H_{10}$ *) eingetragen, worauf das Ganze ununterbrochen stark umgeschüttelt wird. Dabei sinkt der anfangs auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende und sich nur schwierig benetzende Kohlenwasserstoff allmählich in der Flüssigkeit unter, während seine Oberfläche sich unter Annahme einer gelben Farbe mit feinen nadelförmigen Krystallen bedeckt, bald aber nimmt er eine rothviolette Farbe an, indem zugleich die anfangs hellgelbe Flüssigkeit sich dunkler färbt und salpetrige Dämpfe aufzutreten beginnen. Man fährt nun noch immer mit dem Umschütteln fort, weil sonst leicht ein Zusammenbacken des Kohlenwasserstoffs stattfindet, welches der Bildung des Reactifs nachtheilig ist und sorgfältig vermieden werden muss; wenn dann endlich der Kohlenwasserstoff sich gänzlich in eine flockige Masse verwandelt hat, welche sich nach der Oberfläche der Flüssigkeit begiebt, sobald man mit dem Umschütteln innehält, so bringt man den Kolben in ein Sandbad und

*) C = 12, H = 1.

erhitzt unter öfterem Umschütteln zum Kochen. Dabei nimmt, unter reichlicher Ausstossung salpetriger Dämpfe, der gewöhnlich vorher noch röthliche, in der Flüssigkeit schwimmende Körper wieder eine gelbe Farbe an, und wenn nun die Bildung rother Dämpfe aufgehört hat, lässt man erst noch eine kleine Weile kochen und filtrirt dann unmittelbar. Man erhält dann auf dem Filter einen sehr voluminösen, strohgelben Körper, welcher sich unter dem Mikroskope als ein Haufwerk von feinen Nadeln und zarten Blättchen erweist, und welcher nach gehörigem Auswaschen und Trocknen gewöhnlich 30 p.C. an Gewicht mehr beträgt als der angewendete Kohlenwasserstoff. Die abfiltrirte, gelbe Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und setzt eine kleine Menge eines dunkelgelben Niederschlages ab, auf welchen ich später zurückkommen werde. Die auch von dieser Ausscheidung abfiltrirte Flüssigkeit kann ohne Zusatz neuer Säure noch mehrere Male zur Darstellung neuer Mengen des obigen Körpers benutzt werden, welcher das Rohproduct zur Darstellung des Reactifs bildet.

Dieses Rohproduct besteht der Hauptmasse nach aus einem Oxyproducte und einem Nitroproducte; letzteres ist das neue Reactif. Um dieses von jenem zu trennen, kann man auf verschiedene Weise verfahren, am einfachsten auf folgende: Man löst einen Gewichtstheil des Rohproducts in 1000 Raumtheilen 95procentigen Alkohols durch Kochen auf, also ein Gramm in einem Liter, und lässt die nöthigenfalls filtrirte Auflösung erkalten, wobei sehr bald eine durch Ausscheidung von sehr feinen Flittern des Reactifs hervorgebrachte Trübung der Flüssigkeit eintritt. Je nach der Menge der Auflösung und der Zeit des Erkaltens erhält man nun das Reactif in grösseren oder kleineren Blättchen, welche sich gewöhnlich nur theilweise zu Boden setzen und grossentheils lange in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Man filtrirt am besten dann, wenn die Temperatur der Flüssigkeit noch einige Grade höher als die des Zimmers ist, und erhält dann sogleich ein ziemlich reines Product, dessen Menge ich von 35 bis 45 p.C. vom angewendeten Kohlenwasserstoff betragend fand. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich bei wei-

terem Erkalten und Stehen noch etwas Reactif ab, das aber gewöhnlich durch Nadeln von Oxyproduct verunreinigt ist. Beim Abdestilliren der abermals filtrirten Flüssigkeit erhält man das in Alkohol leichter als das Reactif lösliche Oxyproduct, mit nur wenig Reactif verunreinigt, von dem man es dadurch trennen kann, dass man das Gemenge nach dem Trocknen in Steinkohlenöl auflöst. Beim Erkalten dieser Auflösung setzt sich zuerst nur Oxyproduct in nadelförmigen Krystallen ab, während das Reactif entweder auch nach dem Erkalten gelöst bleibt, oder, wenn das Gemenge zu viel davon enthielt, erst später sich ebenfalls ausscheidet. Aus der Lösung in Steinkohlenöl, wozu ein bei ungefähr $+ 120^0$ C. siedendes Oel sich sehr gut eignet, kann man das Reactif, wenn sie nicht zu wenig davon enthält, durch Zusatz von Alkohol fällen, da es in einem Gemisch beider Flüssigkeiten weniger löslich ist, als in dem Oele allein. Das Gemisch, welches man dann durch Abdestilliren der Mutterlauge erhält, kann man zur Auflösung des Rohproducts behufs der Darstellung des Reactifs benutzen, welches in diesem Gemenge bei erhöhter Temperatur leichter löslich ist, als bei der gewöhnlichen, ebenso wie diess beim Alkohol der Fall ist, nur dass von diesem bedeutend mehr zur Auflösung erfordert wird, als von dem Gemische. Wie sich aus dem eben Gesagten von selbst ergiebt, kann man das Rohproduct auch direct in Steinkohlenöl lösen und aus der Lösung nach dem Absetzen des Oxyproducts das Reactif durch Alkohol fällen, wozu man ungefähr 2 Theile des letzteren auf einen Theil Lösung bedarf. Trifft man den Zeitpunct richtig, wenn sich kein Oxyproduct mehr ausscheidet, so erhält man ein in mehr oder weniger gewundenen Blättchen sich ausscheidendes reines Product. Die Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers, mit der ich gegenwärtig beschäftigt bin, wird mir noch viel Gelegenheit geben, über die Trennung der beiden Körper Erfahrungen zu sammeln, und ich hoffe, darüber später noch genauere Angaben machen zu können.

Zur Ausmittelung der Reinheit des Reactifs habe ich immer das Mikroskop zu Hülfe genommen. Leider enthält es oft eine schwer zu entfernende Beimengung, den durch die

Einwirkung des directen Sonnenlichts auf Lösungen des Körpers $C_{14}H_{10}$ entstehenden Parakörper nämlich, dessen ich schon in meinem vorjährigen Berichte erwähnt habe. Wenn man nicht einen von diesem Parakörper freien Kohlenwasserstoff anwendet, so geht der Parakörper fast immer mit in das Reactif über, und man kann seine Anwesenheit leicht durch das Mikroskop nachweisen. Ausserdem aber kann das Reactif noch durch einen andern Körper verunreinigt sein, welcher ihm in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnlich ist, dem aber die Fähigkeit, sich mit Kohlenwasserstoffen zu verbinden, gänzlich abgeht. Von diesem Körper, den ich nur zufällig erhalten habe, kann man das Reactif durch das Mikroskop nicht unterscheiden; um daher von der Reinheit des Reactifs vollkommen überzeugt zu sein, muss man es noch einer besonderen Reinigungsmethode unterwerfen. Diese besteht darin, es mit einem Kohlenwasserstoffe zu verbinden und aus einer solchen, durch das Mikroskop als rein erkannten Verbindung wieder abzuscheiden.

Im Allgemeinen bilden sich die Verbindungen des Reactifs mit den Kohlenwasserstoffen ziemlich leicht, allein mit dem Umkrystallisiren derselben hat es seine Schwierigkeiten. Sie bedürfen, wie es scheint, eines Ueberschusses des Kohlenwasserstoffs zu ihrer Bildung, denn wenn man reine Verbindungen umkrystallisiren will, erhält man oft Gemenge von Reactif und Verbindung, so dass also Kohlenwasserstoff in der Mutterlauge unverbunden zurückgeblieben ist. Dies sind Verhältnisse, welche erst beim genaueren Studium der betreffenden Verbindungen mit grösseren Mengen, als mir bisher zu Gebote standen, genau erörtert werden können, und ich will hier nur noch anführen, dass mir für eine Verbindung wenigstens die Abtrennung des Kohlenwasserstoffs noch gar nicht hat gelingen wollen, und dass sie im Allgemeinen schwer gänzlich zu bewerkstelligen ist.

Zur Darstellung des Reactifs in zur Analyse hinreichend reinem Zustande habe ich mich einer Verbindung bedient, welche aus einem bei + 193° C. erstarrenden Kohlenwasserstoffe erhalten worden war, demselben, welchen ich schon lange in reinem Zustande darzustellen mich erfolglos bemüht

habe und über den ich bald weitere Mittheilungen machen werde. Kocht man diese in dunkelbraunrothen Blättern krystallisirte Verbindung anhaltend mit 95procentigem Alkohol, so sieht man ihre Farbe nach und nach verschwinden und durch das Mikroskop erkennt man, dass dies auf einer allmählichen Bildung gut ausgebildeter quadratischer Tafeln von schwach röthlicher Farbe beruht, welche endlich nach hinreichend langem Kochen allein ungelöst zurückbleiben. Man muss nun durch ein heisses Filter filtriren, denn die Lösung setzt beim Erkalten sehr rasch eine kleine Menge eines in blauvioletten Nadeln sich ausscheidenden Körpers ab, und nachdem man mit heissem Alkohol ausgewaschen hat, bleibt auf dem Filter das reine Reactif als pulverförmiger, aus mikroskopischen quadratischen Tafeln bestehender Körper zurück. Als ich ein solches Präparat in Steinkohlenöl löste, erhielt ich es einmal in langen, sehr brüchigen Nadeln krystallisirt, ein anderes Mal aber in flachen nadelförmigen Blättern.

Die Analyse wurde mit dem in langen Nadeln krystallisirten Präparate ausgeführt und gab folgende Resultate:

0,424 Grm. gaben 0,881 Grm. Kohlensäure = 56,667 p.C. Kohlenstoff, und 0,083 Grm. Wasser = 2,174 p.C. Wasserstoff.

0,500 Grm. gaben 36,8 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. Barometerstand = 9,24 p.C. Stickstoff.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_6N_2O_6$.

		Ber.	Gef.	
C_{14}	168	56,376	56,667	
H_6	6	2,013	2,174	
N_2	28	9,396	9,245	
O_6	96	32,215	31,914	als Verlust
	298	100,000	100,000	

Diese Formel aber hat schon **Anderson** für einen Binitroxanthracen genannten Körper aufgestellt, welchen er aus einer durch langes Kochen von Anthracen mit Salpetersäure erhaltenen harzartigen Masse durch Erhitzen mit einer kleinen Menge Alkohol ausgezogen hatte, und welchen er als rothes, beim Erkalten der alkoholischen Lösung sich ausscheidendes, nur wenig Disposition zum Krystallisiren zei-

gendes Pulver beschreibt. Die Analyse dieses Körpers hatte ihm aber 58,66 p.C. Kohlenstoff und 2,73 p.C. Wasserstoff gegeben*), also 2,29 p.C. Kohlenstoff und 0,71 p.C. Wasserstoff mehr als die Formel verlangt, und da ausserdem für den angenommenen Stickstoffgehalt gar keine Beweise beigebracht sind, so erscheint die Formel sehr problematisch. Da aus dem angeführten hervorgeht, dass Anderson's Körper in der Wärme leicht in Alkohol löslich gewesen sein muss, so weicht er schon durch diese Eigenschaft bedeutend von meinem Reactif ab, welches in Alkohol höchstschwerlöslich ist, und es kann daher wohl keinem Zweifel unterliegen, dass Anderson einen anderen Körper als den meinigen vor sich gehabt hat, und dass aus der blossen Aufstellung der Formel keine Ansprüche auf die Entdeckung meines Reactifs für ihn abgeleitet werden können. Den Namen Binitroxanthracen nehme ich deshalb für mein Reactif nicht an, weil ich überhaupt meinen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ nicht als Anthracen anzuerkennen gesonnen bin und mit diesem Namen vielmehr den ungefähr bei + 193° C. erstarrenden Körper zu bezeichnen gedenke. Ueber den meinem Körper zu gebenden Namen will ich mich aber, wie ich schon früher erklärt habe, erst dann entscheiden, wenn ich auch die anderen bereits von mir signalisirten Kohlenwasserstoffe genauer zu charakterisiren im Stande sein werde.

2) Mit meinem Körper $C_{14}H_{10}$ giebt das Reactif, wie ich bereits früher angeführt habe, eine brillante Verbindung von prachtvoll violetter Farbe, welche in rhombischen Blättern krystallisirt. Man erhält sie, wenn man 9 Th. des Reactifs und 10 Th. des Kohlenwasserstoffs in 100 Th. Steinkohlenöls löst, und die durch ein heisses Filter heiss filtrirte Flüssigkeit erkalten lässt; die Ausbeute beträgt dann ungefähr 25 p.C. mehr als das angewendete Reactif. Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate:

0,660 Grm. gaben 1,709 Grm. Kohlensäure = 70,62 p.C. Kohlenstoff; und 0,207 Grm. Wasser = 3,48 p.C. Wasserstoff.

*) Transactions of the Royal Society of Edinburgh Vol. 22, part III, 1861, p. 686.

Diese Zahlen entsprechen aber der Formel

$$C_{14}H_{10} + C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$$

und bestätigen also die für das Reactif aufgestellte Formel:

		Ber.	Gef.
C_{28}	336	70,59	70,62
H_{16}	16	3,36	3,48
N_2	28	5,88	—
O_6	96	20,17	—
	476	100,00	

Demzufolge besteht die Verbindung in Procenten aus 37,395 Kohlenwasserstoff und 62,605 Reactif.

3) Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit obiger Formel des Reactifs hat mir die Analyse seiner Verbindung mit Stilben geliefert. Stilben, welches von Zinin nach der Methode von Laurent aus Bittermandelöl dargestellt war, geht eine brillante, in orangerothen Blättchen krystallisirende Verbindung mit meinem Reactif ein. Die Analyse derselben führte zu der Formel

$$C_{14}H_{12} + C_{14}H_6(NO_2)_2O_2.$$

Demzufolge enthält die Verbindung in Procenten 37,657 Stilben und 62,343 Reactif.

Das Reactif verbindet sich also mit den Kohlenwasserstoffen, ebenso wie die Pikrinsäure, zu gleichen Mischungsgewichten. Die Existenz einer Verbindung von 1 M.G. Kohlenwasserstoff auf 2 M.G. Pikrinsäure, wie sie Limpricht von seinem künstlichen Anthracen beschrieben hat, kann ich, gestützt auf vielfache Erfahrungen, nicht zugeben, und muss annehmen, dass Limpricht mit einem Gemenge zu thun gehabt hat.

4) Die aus der Verbindung meines Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{10}$ mit Pikrinsäure schon 1857 abgeleitete, und jetzt durch seine Verbindung mit meinem Reactif bestätigte Formel hat durch die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes noch eine weitere Bestätigung erhalten. Diese Bestimmung ist von Herrn Troost im Schwefeldampfe ausgeführt worden.

Aus den erhaltenen Resultaten berechnet sich das spec. Gew. des Dampfes = 6,3; die theoretische Dichtigkeit, auf 2 Volumina berechnet, beträgt aber 6,145.

5) Zur Darstellung des Materials für meine Untersuchungen wurde vielfach Steinkohlenöl angewendet. Bei Anwendung von englischem Oel erhielt ich zweierlei krystallisirte Verbindungen flüssiger Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäure. Bei Wiederholung der Versuche mit französischem Oel aus der Fabrik von Coupier in Passy sind meine früheren Resultate vollkommen bestätigt worden.

In der Fabrik von Coupier wurde mir auf meine Frage nach höher siedenden Oelen ein solches gezeigt, welches bei circa + 150° C. zu sieden begann, dessen Kochpunkt sich aber sehr bald steigerte und welches mir als nur einige Procente Naphtalin enthaltend bezeichnet wurde. Da ich fand, dass daraus eine grosse Menge von der in Nadeln krystallisirenden Pikrinsäureverbindung erhalten werden konnte und diese eine reiche Ausbeute schweren Oels gab, so wurden 44 Kilogrm. dieses Oels der Behandlung mit Pikrinsäure unterworfen.

In dem Oele wurde zuerst in grossen Glaskolben auf 4 Th. desselben 1 Th. rohe käufliche Pikrinsäure heiss gelöst und nachdem die Unreinigkeiten, zu denen auch eine kleine Menge einer wässerigen Flüssigkeit gehörte, sich zu Boden gesetzt hatten, die heisse Lösung klar abgegossen und in einem grossen Glasgefässe in der Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen. Am anderen Tage war fast die ganze Flüssigkeit mit nadelförmigen Krystallen erfüllt, welche zuerst auf einem Leinentuche gesammelt und in einer Presse möglichst von anhängender Oellösung befreit, dann aber zwischen mehrmals erneutem Fliesspapier ohne Anwendung von Wärme weiter getrocknet wurden. Ich erhielt 8,5 Kilo trockner Verbindung, von welcher je 800 Grm. in einem Platinkessel mit der nöthigen Menge Wasser und Aetzammoniak übergossen der Destillation unterworfen wurden. Dabei ging zuerst ein ölartiger, in Wasser zu Boden sinkender Körper über, bald aber erstarrte dieses ölartige Destillat und sein Schmelzpunkt stieg fortwährend, so dass das Kühlrohr warm erhalten werden musste, um nicht verstopft zu werden. Als nur noch reine Wasserdämpfe übergingen, wurde die Lösung des pikrinsauren Ammoniaks noch heiss in verdünnte Schwe-

felsäure gegossen und nach dem Erkalten die Pikrinsäure durch Filtriren, Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen wiedergewonnen, um wieder von neuem angewendet zu werden.

Die Ausbeute an Naphtalin und schwerem Oele von dieser ersten Krystallisation konnte nicht bestimmt werden, denn es hatte sich das Kühlrohr verstopft und als das darin festgewordene gewaltsam herausgeschleudert wurde, ging ein nicht unbeträchtlicher Theil des Destillats verloren. Das übriggebliebene Gemenge von festem Naphtalin mit einer Auflösung desselben in Oel hat mir bei der sogleich anzuführenden Behandlung noch über 600 Grm. trockenes Naphtalin gegeben und mehr als doppelt so viel Oel. Es wurde durch ein leinenes Tuch geseiht, und der auf demselben bleibende Krystallbrei in einer Presse stark ausgepresst, das flüssige Product aber einer Temperatur von mehreren Graden unter 0° der Ruhe überlassen, wobei es zu einer teigigen Masse gestand. Diese wurde bei derselben Temperatur auf ein Filter gebracht und der darauf zurückbleibende Krystallbrei abermals gepresst, das Flüssige aber, welches noch immer viel Naphtalin aufgelöst enthielt, der Destillation mit Wasser unterworfen*). Da der ölartige Körper viel leichter mit den Wasserdämpfen übergeht als das Naphtalin, so kann man die beiden Substanzen auf diese Weise, einigermaassen wenigstens, von einander trennen. Eine weitere Trennung ist mir dadurch gelungen, dass ich das naphtalinhaltige Oel in einer Retorte im Chlorcalciumbade erhitzte, während ich mittelst eines bis auf den Boden reichenden Rohres einen Luftstrom durchleitete; das Kühlrohr war mit einer kaltmachenden Mischung umgeben, damit nur das nicht erstarrende Oel in den Recipienten übergehe und die Temperatur des Bades wurde bis auf 150° C. und höher gesteigert. Auf diese Weise gingen, namentlich in der ersten Hälfte der Destillation, nur Spuren

*) Um von dem flüssigen Producte möglichst wenig zu verlieren, kann man das gepresste Naphtalin noch zwischen Fliesspapier pressen, und dieses, so wie das zum Pressen benutzte Leinen, dann der Destillation mit Wasser unterwerfen.

von Naphtalin mit über*) und erst gegen das Ende der Destillation erstarrte das Destillat im Kühlrohre zu einer von Oel durchdrungenen krystallinischen Masse.

Leichter frei von Naphtalin als aus der ersten Krystallisation der pikrinsauren Verbindung erhielt ich den ölartigen Körper aus den folgenden Krystallisationen, denn die abgegossene Mutterlauge gab noch viel Krystalle, sowohl wenn ich sie einer niedrigeren Temperatur aussetzte, als auch wenn ich von neuem darin Pikrinsäure auflöste, und zwar enthielten diese späteren Krystallisationen erst nur sehr wenig und später gar kein Naphtalin mehr. Schon als ich die im Zimmer keine Krystalle mehr gebende obige Mutterlauge eine Nacht hindurch einer Temperatur von — 4° C. aussetzte, schieden sich aus ihr noch 2075 Grm. nadelförmige Verbindung ab, und diese gab beim Zersetzen durch Ammoniak 607 Grm. (29,25 p.C.) eines ganz flüssigen Oels, welches selbst bei — 15° C. nicht erstarrte und erst bei der Destillation oder bei der angeführten Probe einen Gehalt an Naphtalin zu erkennen gab.

In der der Kälte ausgesetzt gewesenen Mutterlauge wurde nun zum zweiten Male Pikrinsäure gelöst und zwar im Verhältnisse von 1 Th. Säure auf 8 Th. Flüssigkeit, wozu gegen 4 Kilo Pikrinsäure gebraucht wurden. Daraus waren am anderen Tage bei der Zimmertemperatur 2330 Grm. Verbindung angeschossen, welche 665 Grm. (28,5 p.C.) eines nur eine sehr geringe Menge Naphtalin enthaltenden Oels gaben. Bei der Abkühlung bis auf + 8° C. lieferte diese Lösung weitere 2230 Grm. Verbindung, durch deren Zersetzung 670 Grm. (30,0 p.C.) eines kaum noch Spuren von Naphtalin enthaltenden Oels erhalten wurden, und als die Mutterlauge noch einige Zeit einer Temperatur von einigen Graden unter 0° ausgesetzt gewesen war, hatten sich in ihr noch 1435 Grm. Verbindung gebildet, welche 450 Grm. (31,57 p.C.) eines kein Naphtalin mehr erkennen lassenden Oels gaben.

---

*) Einen Naphtalingehalt erkennt man sehr leicht, wenn man einen Tropfen des Oels auf einer Glasplatte ausbreitet und einige Zeit an der Luft liegen lässt; dabei verflüchtigt sich das Oel ziemlich leicht, während das viel mehr Zeit zur Verflüchtigung bedürfende Naphtalin krystallinisch zurückbleibt.

Es wurde nun noch zum dritten Male Pikrinsäure in der Mutterlauge gelöst und zwar 1600 Grm. auf die ganze Menge derselben, wodurch 2250 Grm. Verbindung erhalten wurden, welche 606 Grm. (26,6 p.C.) eines ebenfalls von Naphtalin ganz freien Oels gaben. Bei einer vierten Auflösung von Pikrinsäure aber erhielt ich selbst durch mehrtägiges Stehen in starker Kälte keine nadelförmige Verbindung mehr, sondern nur grosse Krystalle von Pikrinsäure, aus welchen kein ölartiges Product erhalten wurde. Beim Erwärmen, wobei sowohl von der nadelförmigen als auch noch leichter von der weiter unten zu beschreibenden zweiten Verbindung der Kohlenwasserstoff einfach abdunstet, während die Krystalle matt werden und ihre Durchsichtigkeit verlieren, veränderten sich diese Krystalle gar nicht, aber es ergab sich dabei, dass ihnen hier und da einzelne kleine rhombische Tafeln aufsassen, welche einer Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Pikrinsäure angehören mussten, da sie jedenfalls in Folge einer Abdunstung von Kohlenwasserstoff trübe geworden waren und sich nun deutlich auf den klar gebliebenen Pikrinsäurekrystallen abgränzten.

Das auf diese Weise erhaltene naphtalinfreie Oel verhält sich in jeder Hinsicht wie ein Gemenge aus wenigstens zwei verschiedenen Körpern, denn es besitzt keinen constanten Siedepunkt und gleichzeitig mit diesem steigt bei der Destillation auch das spec. Gew. des Destillats. So zeigte z. B. die aus 1435 Grm. Pikrinsäureverbindung erhaltene Portion ein spec. Gew. von 0,978 bei + 15° C. und begann bei + 158° C. zu sieden. Das spec. Gew. des

zwischen 158 und 160° C. Uebergegangenen, war 0,947,
„ 165 „ 170° C. „ „ 0,977,
„ 174 „ 178° C. „ „ 1,004,

und der, allerdings braune, Rückstand im Destillationsgefässe hatte sogar ein spec. Gew. von 1,026.

Aus diesem Gemenge lässt sich nun durch sorgfältige fractionnirte Destillation ein Oel abscheiden, welches durch seinen hohen Kochpunkt (+ 178—180° C.) und sein hohes spec. Gew. (1,01 bei + 20° C.) besonders bemerkenswerth ist. Dieses Product wird gegenwärtig von mir gemeinschaftlich

mit Prof. Mendelejeff einer genaueren Untersuchung unterworfen und es ist darüber bereits in der chemischen Section der ersten Versammlung russischer Naturforscher eine vorläufige Mittheilung gemacht worden, welche bald im Drucke erscheinen wird und der ich hier nicht vorgreifen will.

6) Ausser dem im vorigen Abschnitte abgehandelten schweren Oele acquirirte ich in der Fabrik von Coupier noch 84 Kilo eines leichteren Oels, welches bei + 125° C. zu sieden begann, sich aber bei der Destillation ebenfalls als ein Gemenge zu erkennen gab. Gegen Pikrinsäure verhielt sich dieses Oel eigenthümlich, denn während die früher von mir damit bearbeiteten Oele beim Zusammenbringen mit geringen Mengen von Pikrinsäure klar blieben, indem nur eine einfache Auflösung stattfand, trat hier zuerst sofort eine Trübung ein und unmittelbar darauf eine Ausscheidung eines gelben, sehr voluminösen Niederschlags, welcher aus feinen mikroskopischen Nadeln oder haarförmigen, gekrümmten und gewundenen Krystallisationen bestand. Dieses Verhalten hat, wie ich im nächsten Abschnitte zeigen werde, in einem Alkaloidgehalte des Oels seinen Grund, und ich konnte daher dieses leichtere Oel erst dann eben so wie das schwerere behandeln, nachdem ich ihm so lange Pikrinsäure in kleinen Mengen zugesetzt hatte, bis keine weitere Ausscheidung von Alkaloidsalz mehr stattfand.

Von dem so gereinigten Oele wurden 42 Kilo in Arbeit genommen und nachdem darin 10,5 Kilo Pikrinsäure heiss gelöst worden waren, die noch warme Lösung der Winterkälte ausgesetzt. Dabei krystallisirte zuerst Pikrinsäure in schönen Krystallen, allein beim Stehen in der Kälte wurden diese nach und nach wieder aufgelöst und statt ihrer bildeten sich allmählich schöne Krystalle der bereits in der obenangeführten Notiz in den Comptes rendus angezeigten Verbindung. Diese Umwandlung geht je nach dem Gehalte des Oels an mit Pikrinsäure verbindbarem Kohlenwasserstoffe und je nach der Temperatur schneller oder langsamer vor sich; oft war eine Nacht dazu hinreichend, manchmal aber auch mehrere Tage erforderlich. Die Umwandlung ist erst dann als vollendet zu betrachten, wenn in einer herausge-

genommenen Probe sämmtliche Krystalle bei gelinder Erwärmung trübe werden und sich unter Abdunstung eines eigenthümlich aromatisch riechenden Kohlenwasserstoffs mit Beibehaltung ihrer Form in ein leicht zerreibliches Aggregat mikroskopischer Pikrinsäurekrystalle verwandeln.

Die Krystalle der Verbindung, welche an den Wänden oft einzelne schön ausgebildete Krystalle, auf dem Boden des Gefässes aber gewöhnlich zusammenhängende Krusten bildet, wurden nach dem Abgiessen der Oellösung auf Papier gelegt und durch gelindes Pressen zwischen demselben möglichst schnell von anhängender Flüssigkeit befreit, dann aber entweder sogleich mit Wasser und Ammoniak der Destillation unterworfen oder vorläufig in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, weil beim Liegen an der Luft schon bei der gewöhnlichen Temperatur leicht ein Theil ihres Kohlenwasserstoffs abdunstet.

In der von der ersten Krystallisation abgegossenen Mutterlauge wurden abermals 10 Kilo Pikrinsäure gelöst und wie oben verfahren, worauf auch noch in 24 Kilo der von der zweiten Krystallisation abgegossenen Lösung nochmals 6 Kilo Säure gelöst und auch diese Lösung wie die früheren behandelt wurde. Von diesen 3 Krystallisationen wurden zusammen 20115 Grm. Verbindung erhalten, welche durch Zersetzen mit Ammoniak 2057 Grm., also 10,22 p.C. Oel gab. Diese Zahl kann aber nur als annähernd richtig angenommen werden, denn bei der Flüchtigkeit des Oels ist es unmöglich Verluste zu vermeiden und desshalb will ich auch die von den einzelnen Portionen erhaltenen Ausbeuten anführen, welche um mehr als 1 p.C. unter einander differiren.

Erste Reihe.	3788 Grm.	Verbindung	gaben	394 Grm.	Oel	= 10,40	p.C.
	1927 „	„	„	195 „	„	= 10,12	„
	2470 „	„	„	252 „	„	= 10,20	„
	2935 „	„	„	280 „	„	= 9,54	„
	1560 „	„	„	148 „	„	= 9,51	„
	1120 „	„	„	116 „	„	= 10,35	„
	2740 „	„	„	292 „	„	= 10,65	„
	3575 „	„	„	380 „	„	= 10,63	„
	20115 Grm.			2057 Grm.			

im Mittel 10,22 p.C. Oel.

Da ich beabsichtigte, wenigstens einen Theil des in Arbeit genommenen Oels so lange immer wieder von neuem mit Pikrinsäure zu behandeln, bis keine Verbindung mehr daraus zu erhalten sei, so hatte ich schon am 13. Januar d. J. 13600 Grm. der von den eben angeführten Versuchen nachgebliebenen Oellösung vorgenommen, und habe daraus auch 13 Portionen Oel nacheinander gewonnen; da aber jede Auflösung zwei und bei geringerer Kälte auch mehrere Tage in Anspruch nahm, so hatte sich die Arbeit bis zum 16. März hingezogen und ich konnte sie, wegen Mangels an Kälte, in diesem Winter nicht zu Ende bringen, was ich aber im nächsten Winter nachzuholen beabsichtige. Hier folgt eine Tabelle über die Resultate dieser 13 Krystallisationen, der ich noch eine andere über 5 mit einer anderen Menge derselben Oellösung erhaltene Krystallisationen anschliesse.

Zweite Reihe.

Menge der angewendeten Mutterlauge	Menge der darin aufgelösten Pikrinsäure	Menge der erhaltenen Verbindung	Menge des aus d. Verbind. erhaltenen Oels	Procentgehalt d. Verbindung an Oel
13600 Grm.	3400 Grm.	3600 Grm.	392 Grm.	10,90
12000 „	3000 „	2815 „	290 „	10,30
11500 „	2875 „	2490 „	255 „	10,24
11000 „	2750 „	2833 „	301 „	10,62
10250 „	2560 „	2360 „	251 „	10,63
9500 „	2375 „	2340 „	232 „	9,91
9000 „	2250 „	2340 „	256 „	10,94
8600 „	2150 „	1980 „	216 „	10,91
8200 „	2050 „	1620 „	183 „	11,29
7800 „	2000 „	1860 „	195 „	10,48
7600 „	1900 „	2017 „	175 „	8,68
7200 „	1800 „	1790 „	179 „	10,00
6800 „	1700 „	1467 „	86 „	5,86
		28912 Grm.	3011 Grm.	

im Mittel 10,41 p.C.

Dritte Reihe.

Menge der angewendeten Mutterlauge	Menge der darin aufgelösten Pikrinsäure	Menge der erhaltenen Verbindung	Menge des aus d. Verbind. erhaltenen Oels	Procentgehalt d. Verbindung an Oel
10600 Grm.	2650 Grm.	2335 Grm.	243 Grm.	10,40
10000 „	2500 „	2150 „	243 „	11,30
9400 „	2350 „	2305 „	240 „	10,41
8800 „	2200 „	2060 „	231 „	11,21
8200 „	2050 „	1913 „	185 „	9,67
		10763 Grm.	1142 Grm.	

im Mittel 10,61 p.C.

Zu diesen Tabellen ist zu bemerken, dass die Pikrinsäure nicht gleichmässig war, sondern oft unzersetztes Ammoniaksalz enthielt, welches ungelöst zurückblieb; die auffallenden Differenzen in den Mengen der erhaltenen Verbindung haben grösstentheils in diesem Umstande ihren Grund, zum Theil aber auch in den verschiedenen Temperaturen, welchen die Lösungen ausgesetzt gewesen waren, und welche zwischen $+0,5^0$ und $-27,5^0$ R. schwankten. Die Differenzen in dem Gehalte der Verbindung an Oel sind in den unvermeidlichen Verlusten durch die obenerwähnte Abdunstung und vielleicht auch in zuweilen unvollständigem Befreien der Verbindung von anhängender Mutterlauge zu suchen. Im Allgemeinen stimmen aber die Mittel der einzelnen drei Versuchsreihen, 10,22, 10,41 und 10,61 p.C., so genau untereinander, als man es bei in so grossem Maassstabe angestellten Operationen verlangen kann, denn es sind ja nahe an 60 Kilo Pikrinsäureverbindung dargestellt und daraus mehr als 6 Kilo Oel erhalten worden.

Die Ausbeute aus dem Oele berechnet sich nun folgendermaassen. In der ersten Versuchsreihe sind von dem in Arbeit genommenen Oele 4,9 p.C. aus Pikrinsäureverbindung abgeschiedenes Oel gewonnen worden, in der zweiten aber, welche eine Fortsetzung der ersten ist, und zu welcher nach Abzug von 600 Grm. in Lösung genommener Pikrinsäure 13000 Grm. Oel angewendet worden sind, 23,1 p.C., zusammen also 28 p.C.

Diese Menge muss aber unbedingt zu klein erscheinen, wenn man in Erwägung zieht, dass bei jeder Krystallisation durch Einziehen in Papier, Verdampfen bei der Bearbeitung etc. Flüssigkeit verloren ging, und man kann daher annehmen, dass ohne diesen Verlust aus dem angewendeten Oele über 30 p.C. an mit Pikrinsäure verbindbaren Kohlenwasserstoffen erhalten worden wären. Bei meinen früheren Versuchen hatte ich sehr viel weniger Ausbeute erhalten, was ich dem Umstande zuschreibe, dass in der Fabrik von Coupier die Trennung der Oele von verschiedenen Kochpunkten sehr vollständig ausgeführt wird, während das von mir früher angewendete Oel nur sehr unvollkommen fractio-

nirt worden war. Wenn ich ferner früher eine Verbindung mit Pikrinsäure von bis 14 p.C. Oelgehalt erhielt, so liegt der Grund davon wahrscheinlich in demselben Umstande, und es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass diese letztere Verbindung eine Beimengung eines Kohlenwasserstoffs enthielt, welcher in dem Oele von Coupier gar nicht enthalten war.

Die Krystalle der in Rede stehenden Verbindung, welche in vollkommen reinem Zustande eine schön citronengelbe Farbe besitzt, oft aber durch geringe Beimengungen organischer Verunreinigungen dunkel schmutzig gelb oder braun gefärbt ist, sind von Kokscharoff untersucht worden (s. d. Original).

Die Krystallform der Verbindung gehört dem *monoklinoëdrischen* Krystallsysteme an. Die Verbindung bestand theils aus grösseren Krystallen von ungefähr 7 Mm., theils aus kleineren von nur 1 Mm. grösstem Durchmesser. Die grösseren Krystalle waren tafelförmig und von dunkel orangegelber Farbe, die kleineren dagegen hatten ein mehr prismatisches Ansehen und eine schön citronengelbe Farbe; beide Arten verwittern schnell an der Luft, und sind daher zu genauen Messungen ganz untauglich.

Die einzelnen Portionen des aus allen diesen verschiedenen Krystallisationen abgeschiedenen Kohlenwasserstoffs waren untereinander fast vollkommen gleich; sie besassen ein fast gleiches spec. Gew., welches nur zwischen 0,863 und 0,866 schwankte, und eben so einen fast gleichen Kochpunkt, welchen ich bei den ersten Mengen nur um wenige Grade höher fand, als bei den letzten. So begann z. B. die zweite Menge der ersten Reihe bei + 127° C. zu sieden, die letzte Menge der zweiten Reihe dagegen schon bei + 125° C.; bei allen aber war der Kochpunkt nicht constant, sondern stieg allmählich bis gegen + 140° C., so dass auch dieses Oel also ein Gemenge ist. Seinen Geruch finde ich bestimmt verschieden von dem des Steinkohlenöls, aus dem es ausgezogen ist, und zwar eigenthümlich blumenduftartig, was besonders deutlich beim Abdunsten aus der Pikrinsäureverbindung auf einer erwärmten Platte hervortritt. Gelegentlich beabsichtige ich die ganze mir zu Gebote stehende Quantität

desselben einer sorgfältigen fractionirten Destillation zu unterwerfen, und werde die erhaltenen Resultate seiner Zeit mittheilen; auch über das Verhalten dieses Oeles gegen Pikrinsäure werde ich noch weitere Versuche anstellen, und kann darüber schon jetzt vorläufig sagen, dass die Verbindung desselben mit Pikrinsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur sich bildet.

Im vergangenen Winter habe ich auch einige Versuche über das Verhalten des im Handel vorkommenden Toluol, Xylol und Cumol gegen Pikrinsäure angestellt. Ich hatte durch die Güte des Herrn Coupier ungefähr ein Liter Toluol und ebensoviel Xylol erhalten, ausserdem aber aus der Fabrik von Coblenz Frères (in la Briche bei St. Denis) je ein Kilo von folgendermaassen bezeichneten Substanzen (und zwar zu dem hohen Preise von 10 Francs per Kilo) käuflich erworben.

Toluol pour Nitrotoluol liquide 109—112°,
Toluol pour Nitrotoluol crystallisé 110—112°,
Xylol 136 à 140°,
Cumol 149—152°.

Von diesen Substanzen zeigten das Toluol von Coupier, das Xylol von Coupier und Coblenz und das Cumol von Coblenz beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure ganz dasselbe Verhalten wie das leichtere Oel von Coupier, und alle diese Körper waren also nicht hinreichend von Alkaloiden gereinigt worden. Sie wurden daher zuerst so lange mit geringen Mengen Pikrinsäure behandelt, als noch ein Niederschlag sich bildete, und erst nachdem dieser durch Filtration davon getrennt war, Pikrinsäure im Verhältnisse von 1 Th. Säure auf 4 Th. Oel darin heiss gelöst und die Lösungen zur Krystallisation in die Kälte gestellt. Dabei entstanden Krystalle, welche der oben beschriebenen Verbindung in Form und übrigem Verhalten vollkommen ähnlich waren und aus denen bei der Destillation mit Ammoniak Oele erhalten wurden, deren Kochpunkte für das Toluol und Xylol wenigstens denen der angewendeten Oele entsprachen. So gab das Toluol von Coupier und ebenso die beiden Arten Toluol von Coblenz ein ungefähr bei +109—110° C. kochendes Oel,

dessen Kochpunkt bei der Destillation nur bis auf 112° C. stieg, aus dem Xylol von Coupier sowohl als auch von Coblenz aber wurde ein Oel erhalten, welches bei ungefähr + 134° C. zu kochen begann und bei der Destillation bis gegen + 140° C. stieg. Aus dem Cumol von Coblenz endlich erhielt ich aus verschiedenen Krystallisationen Oele, welche bald bei + 138° C. und bald bei + 142° C. oder bei einer zwischen diesen Grenzen liegenden Temperatur zu sieden begannen. Das Eintreten der wärmeren Jahreszeit hat mich aber auch bei diesen Oelen verhindert, die Behandlung mit Pikrinsäure so lange fortzusetzen, als sich noch Verbindung bildete und ich konnte daher nicht ausmitteln, wieviel durch Pikrinsäure Ausziehbares in diesen Oelen enthalten ist, und ob nicht vielleicht alles Oel vom Kochpunkte des Toluols und des Xylols mit Pikrinsäure verbindbar sei. Diese letztere Frage glaube ich auf Grundlage folgender Versuche unbedingt verneinen zu können. Ich übergoss in Stöpselgläsern grosse Krystalle von Pikrinsäure mit ihrem vierfachen Gewichte folgender Substanzen:

1) des Oels aus der monoklinoëdrischen Pikrinsäureverbindung, welche aus dem leichten Oele von Coupier erhalten worden war;

2) des Oels aus der monoklinoëdrischen Pikrinsäureverbindung, welche aus dem Xylol von Coblenz erhalten worden war; und

3) des rohen Xylol von Coblenz, welches vorher durch eine kleine Menge Pikrinsäure von seinem Alkaloidgehalte befreit worden war.

Als diese drei Gläser bei der gewöhnlichen Temperatur der Ruhe überlassen wurden, fand ich in 1 und 2 die Pikrinsäurekrystalle schon nach einigen Stunden so zusammengebacken, dass sie bei leichtem Umschütteln nicht aufgerührt wurden, während in 3 noch nach 48 Stunden alle Krystalle lose auf dem Boden lagen und bei leichtem Umschütteln aufgerührt wurden. Beim Herausnehmen von Proben der Krystalle aus allen drei Gläsern nach 48stündigem Stehen erwiesen sich die aus 1 und 2 als vollkommene, in gelinder Wärme sich zersetzende Verbindung, die aus 3 dagegen als

unveränderte Pikrinsäure. Als ich nun das Glas 3 in einem Eiskeller einer Temperatur von 0° aussetzte, waren nach 48 Stunden auch in ihm alle Pikrinsäurekrystalle in Krystalle der Verbindung umgewandelt. Offenbar war also das Xylol von Coblenz ein Gemenge von mit Pikrinsäure verbindbarem und unverbindbarem Oele, worin letzteres der Umwandlung der Pikrinsäurekrystalle in Krystalle der Verbindung des ersteren bei der gewöhnlichen Temperatur Hindernisse entgegensetzte.

Dass im Steinkohlenöle mit Pikrinsäure unverbindbare Oele vom Kochpunkte des Xylols und wahrscheinlich auch des Toluols vorkommen, geht schon aus meinen früheren Versuchen hervor. Im Winter 1861—62 hatte ich eine beträchtliche Menge Oel englischen Ursprungs so lange mit Pikrinsäure behandelt, bis auch bei längerem Stehen in starker Kälte keine Verbindung mehr sich bildete, sondern nur Pikrinsäurekrystalle anschossen, dann war die von letzteren abgegossene Oellösung durch Schütteln mit ammoniakhaltigem Wasser von Pikrinsäure befreit, das Oel durch Destillation noch weiter gereinigt und so aufbewahrt worden. Jetzt nun habe ich eine 1400 Grm. wiegende Menge solchen Oels, welches bei + 140° C. zu sieden begann, der fractionirten Destillation unterworfen und dadurch sehr bald ein bei + 123° C. siedendes Oel abscheiden können, so dass also das durch Pikrinsäure erschöpfte Oel noch Körper enthält, deren Kochpunkt dem eines Gemenges von Toluol und Xylol entspricht. Ich zweifele nicht daran, dass es gelingen wird, aus solchem erschöpften Oele ganz eben so wie aus dem gar nicht mit Pikrinsäure behandelten Steinkohlenöle Kohlenwasserstoffe von constantem Siedepunkte abzuscheiden und es scheint mir nichts der Annahme entgegen zu stehen, dass auch flüssige Kohlenwasserstoffe in zwei verschiedenen Zuständen vorkommen können, wie ich diess bei zwei festen gefunden habe, welche in dem einen Zustande mit Pikrinsäure und meinem Reactif sich leicht verbinden, in dem anderen aber gegen beide diese Substanzen gänzlich indifferent verhalten. Darüber können nur weitere Versuche Aufklärung geben, eines aber scheint sich mir aus meinen Beobachtungen schon jetzt zu

ergeben, die Unerlässlichkeit der Behandlung der Steinkohlenöle mit Pikrinsäure nämlich, sowohl als Trennungsmittel, als auch als Prüfstein für die Reinheit der Oele. Hinsichtlich der Prüfung auf Reinheit erinnere ich an die Auffindung einer Verunreinigung von Cumol durch ein schweres Oel (Zeitschr. f. Chem. 1866, p. 200) und kann auch noch eine andere dahingehörige Beobachtung mittheilen.

Von H. Rose hatte ich im Jahre 1862 kleine Quantitäten von Retinyl und Retinol erhalten, welche ihm seiner Zeit von den Entdeckern dieser Substanzen mitgetheilt worden waren. Diese habe ich schon vor einiger Zeit der Behandlung mit Pikrinsäure unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten.

In 5 Grm. Retinyl wurde 1 Grm. Pikrinsäure gelöst und daraus 0,7 Grm. nadelförmige Verbindung erhalten, welche beim Destilliren mit Ammoniak und Wasser 0,2 Grm. Naphtalin ohne alles flüssige Product gab. Bei nochmaligem Auflösen von Pikrinsäure in der nachgebliebenen Lösung erhielt ich nur Pikrinsäurekrystalle; das Verhalten dieser Lösung in niederer Temperatur konnte ich nicht untersuchen.

Die Auflösung von 1 Grm. Pikrinsäure in 5 Grm. Retinol erstarrte beim Erkalten fast vollständig durch die Bildung nadelförmiger Krystalle, von denen 1,39 Grm. erhalten wurden, welche beim Destilliren mit Ammoniak und Wasser ein in der Kälte erstarrendes, aber bei $+ 45^0$ C. vollkommen flüssiges Oel gaben. Als in der rückständigen Oellösung neue 0,5 Grm. Pikrinsäure gelöst wurden, erstarrte die Lösung beim Erkalten ebenfalls und lieferte 0,78 Grm. nadelförmiger Verbindung, aus welcher ein bei $+ 35^0$ C. ganz flüssiges, bei niedriger Temperatur erstarrendes Oel erhalten wurde. Das Retinol enthielt also ausser Naphtalin auch ein schweres Oel, verhielt sich also ganz ähnlich dem schweren Oele von Coupier. Weitere Versuche konnte ich mit diesen Substanzen aus Mangel an Material nicht anstellen.

7) Im vorhergehenden Abschnitte habe ich bereits beiläufig erwähnt, dass das leichte Oel aus der Fabrik von Coupier beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure sich augenblicklich trübte und einen voluminösen krystallinischen Nie-

derschlag ausschied, welcher in einem Alkaloidgehalte seinen Grund hatte, und dass ein gleiches Verhalten auch Oele zeigten, welche ich aus den Fabriken von Coupier als Toluol und Xylol und von Coblenz Frères als Xylol und Cumol erhalten hatte. Die beiden obenerwähnten Arten von Toluol aus der Fabrik von Coblenz waren ganz frei von Alkaloid, ein Toluol aber, von welchem ich vor Kurzem 9 Kilo aus der Fabrik von Coupier (zu 2 Francs das Kilo) erhalten habe, und bei dessen Bestellung ich besonders darum gebeten hatte, mir ein eben so reines Präparat zu bereiten, wie diess für Herrn Berthelot geschehen war*), gab einen bedeutenden Niederschlag beim Zusammenbringen mit kleinen Mengen von Pikrinsäure, welcher auf einen beträchtlichen Alkaloidgehalt schliessen liess. Um diesen wenigstens annähernd zu bestimmen, versetzte ich 1 Liter des Toluols mit 10 Grm. in dünnen Blättern krystallisirter Pikrinsäure und da eine von dem hellgelben Niederschlage abfiltrirte Probe auf neuen Zusatz von Pikrinsäure keinen Niederschlag mehr hervorbrachte, so wurde der selbst nach mehreren Stunden ruhigen Stehens noch so voluminöse Niederschlag, dass er mehr als die Hälfte der Flüssigkeit erfüllte, auf einem Filter gesammelt, mit etwas alkaloidfreiem Toluol ausgewaschen und getrocknet. Es wurden auf diese Weise gegen 10 Grm. pikrinsaures Alkaloidsalz erhalten, welches, mit Wasser und Aetzkali der Destillation unterworfen, ein in Wasser gelöstes, durch Aetzkali aber aus dieser Lösung abscheidbares, sehr stark riechendes ölartiges Alkaloid gab. Um dieses etwas genauer studiren zu können, wurden jetzt noch 9 Liter Toluol durch Pikrinsäure gefällt, alles erhaltene Salz durch Destillation mit Wasser und Aetzkali zersetzt und aus dem Destillate das Alkaloid durch Aetzkali abgeschieden. Dadurch erhielt ich aus 100 Grm. pikrinsauren Salzes mehr als 25 Grm. Alkaloid, welches bei ungefähr + 97° C. zu kochen begann, dessen Kochpunkt aber bei der Destillation nur sehr langsam höher stieg. Als Destillat wurde ein farbloser Körper erhalten, dessen erste, gegen 8 Grm. betragende Menge bei + 95° C.

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. 1867, Sept., p. 123.

kochte, worauf 11 Grm. von + 99° C. Kochpunkt und endlich 5 Grm. von + 109° C. Kochpunkt übergingen. Der nur geringe Rückstand in der Retorte löste sich nicht ganz klar in Wasser auf, sondern enthielt eine kleine Menge eines höchst feinen, krystallinischen Niederschlags aufgeschlämmt, welcher der Flüssigkeit ein schillerndes, wolkiges Ansehen gab und beim Filtriren die Poren des Filters bald verstopfte; durch die violette Verbindung, welche der auf dem Filter zurückgebliebene Körper mit meinem Reactif gab, erkannte ich, dass es eine Spur Kohlenwasserstoff war, welcher wahrscheinlich nur zufällig in das Alkaloid gekommen war.

Den obigen Zahlen zufolge hatte ich also durch Pikrinsäure aus dem Toluol von Coupier ungefähr 0,3 p.C. Alkaloid abgeschieden, was mir in Anbetracht des höchst voluminösen Niederschlags überraschend wenig erschien. Trotz dieses geringen Gehalts müsste es aber doch, vorausgesetzt dass das Toluol in der Fabrik von Coupier immer so erhalten wird, wie das von mir untersuchte, Herrn Coupier leicht sein, grössere Mengen dieses Alkaloids für die Chemiker darzustellen. Den angeführten Kochpunkten und seinen übrigen Eigenschaften zufolge besteht dasselbe hauptsächlich aus Cespitin, und es ist sehr leicht, daraus ein bei + 95° C. kochendes Product zu erhalten, welches wahrscheinlich dieses Alkaloid in reinem Zustande ist.

Auch das aus dem leichten Oele von Coupier (+ 125° C. Kochpunkt) durch Pikrinsäure gefällte Alkaloid ergab sich bei der Untersuchung, welche ich mit 200 Grm. des pikrinsauren Salzes angestellt habe, grösstentheils als Cespitin, denn ich erhielt zuerst 18 Grm. bei + 95° C. kochendes Alkaloid und dann 11 Grm. von + 97° C., 6 Grm. von + 116° C. und 6,5 Grm. von + 128° C. Kochpunkt.

(Fortsetzung folgt.)

XXII.

Ueber das ätherische Oel und den giftigen Bestandtheil der Wurzel von *Cicuta virosa*.

Von

Dr. A. H. van Ankum.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers.)

Die ersten chemischen Untersuchungen über die Wurzel von *Cicuta virosa* sind, so viel mir bekannt, die von Albrecht und Scheife *). Nach ihnen sollte das ätherische Oel giftig sein.

Später zeigte Simon **), dass das ätherische Oel keine giftigen Eigenschaften besitzt. Er destillirte das Oel aus 100 Pfund Wurzeln, wodurch er circa 6 Unzen erhielt. Von diesem Oele wurden einem Pferde 6 Drachmen gegeben. Das Pferd wurde dann 3 Stunden von mehreren Thierärzten beobachtet, aber weil nach dieser Zeit weder eine Veränderung in der Respiration noch ein veränderter Pulsschlag eingetreten war, glaubte er schliessen zu müssen, dass diess Oel keine giftigen Eigenschaften besitze. Auch gab er einem Kaninchen Morgens 8 Uhr 2 Quentchen Oel, aber das Thier war Nachmittags um 4 Uhr noch ganz gesund.

Der Rückstand eines alkoholischen Auszugs der getrockneten Wurzeln ergab sich als sehr giftig. Hinsichtlich des giftigen Bestandtheils bemerkt er: „Was nun die chemische Natur des Giftes betrifft, so kann ich nur sagen, dass es mir nicht gelungen ist, eine feste krystallisirbare Substanz abzuscheiden; es ist harziger ölartiger Natur, der wirksamere Theil desselben ist in Aether löslich, daher das darin enthaltene Weichharz noch giftiger ist, als das in Aether nicht lösliche Hartharz.“

Polex ***) behauptet, es sei ein flüchtiges Alkaloid in den Wurzeln zugegen, für dessen Absonderung er empfiehlt, einen mit angesäuertem Wasser dargestellten Auszug der

*) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 16. Jahrg.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 31, 258—261.

***) Arch. d. Pharm., 2. Reihe, 18. Bd.

Wurzeln mit einem Alkali zu destilliren; bei einer unmittelbaren Behandlung namentlich der Wurzeln mit einem Alkali hatte Ueberschäumen stattgefunden.

Wittstein*), der das Kraut und die Samen des Wasserschierlings auf dieselbe Weise bearbeitete wie Polex die Wurzeln, giebt an, nur eine geringe Menge eines von ihm wie von Polex Cicutin genannten flüchtigen Alkaloids gefunden zu haben.

Endlich hat noch Prof. Trapp**) den giftigen Bestandtheil abzusondern versucht, er theilt aber das angewandte Verfahren nicht mit. Nach der Beschreibung einer Untersuchung des ätherischen Oels der Samen von *Cicuta* sagt er nur: „Die fächrige Wurzel der *Cicuta virosa* wurde auf die verschiedenste Weise bearbeitet, um den giftig wirkenden Bestandtheil derselben abzusondern, jedoch ist es bis jetzt nicht gelungen, ihn zu erhalten.“

1) Untersuchung des ätherischen Oels.

Auch ich habe gefunden, dass das aus der Wurzel destillirte Oel, wie Simon angiebt, nicht giftig ist. Mehr war von diesem Oele nicht bekannt. Nur das ätherische Oel des Samens war untersucht, welches nach Trapp einen Kohlenwasserstoff Cymol und ein Aldehyd Cuminol enthält. Weil jedoch das ätherische Oel der Wurzel einer Pflanze oft nicht dieselbe Zusammensetzung hat, wie das des Samens, habe ich es nicht für unwichtig gehalten, dasselbe zu untersuchen. Diese Untersuchung hat gelehrt, dass es in der That ein ganz anderes ist, als das von Trapp untersuchte.

Die Quantität der zur Ausscheidung des ätherischen Oels gebrauchten Wurzeln wog 75 Kilo. Wiewohl stets cohobirt und das letzte Destillat mit Chlornatrium gesättigt und aufs neue bis zur Hälfte destillirt wurde (durch welche Behandlung jedoch nur sehr wenig Oel gewonnen wurde) wog die erlangte Quantität aller angewandten Sorgfalt ungeachtet doch nicht

*) Buchner's Rep. f. d. Pharm., 2. Reihe, 18. Bd.; Dr. G. C. Wittstein, Anl. z. chem. Anal. v. Pflanzen u. Pflth. auf ihre organ. Bestandtheile.

**) Dies. Journ. 74, 428—431.

mehr als 90 Grm., während Simon eine dreimal grössere Quantität, aus 100 Pfd. (50 Kilo) circa 6 Unzen (180 Grm.), aus der Wurzel gewann.

Um die Beschaffenheit des Oels kennen zu lernen, wurde ein Theil des vollkommen von Wasser befreiten Oels für einige vorläufige Untersuchungen bestimmt.

Die Untersuchungen bezogen sich:

1) auf die Reaction. Weder rothes noch blaues Lakmuspapier wurde geändert. Die Reaction war somit neutral.

2) Auf die Auffindung eines Aldehyds. Ich versetzte eine Probe des Oels mit einer concentrirten Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron. Nach 24 Stunden, während welcher Zeit beständig geschüttelt wurde, hatte jedoch noch gar keine Ausscheidung von Krystallen stattgefunden. Um aber über die Gegenwart oder Abwesenheit eines Aldehyds Gewissheit zu erhalten, wurde in ein enges Messröhrchen eine abgemessene Menge des Oels und eine abgemessene Menge der Lösung von doppeltschwefligsaurem Natron gebracht, die Oeffnung gut mit einem Korke verschlossen und auch während 24 Stunden beständig geschüttelt. Es hatte jedoch hiernach gar keine Contraction stattgefunden, denn das Volum war noch dasselbe wie anfangs. Ein Aldehyd oder Aceton ist also nicht im Oele vorhanden. Hieraus ergiebt sich, dass das Oel der Wurzel eine andere Zusammensetzung hat, als das des Samens.

3) Auf die Auffindung eines zusammengesetzten Aethers. Hierfür wurde:

a) eine Probe des Oels in einem kleinen Kölbchen mit Aetzammoniak versetzt, wobei sich oft ein in Wasser unlösliches Amid der Säure des Aethers ausscheidet, während der dem Aether entsprechende Alkohol frei wird; hier fand jedoch keine Ausscheidung statt.

b) Ein anderer Theil, mit Barytwasser und einigen Krystallen von Barythydrat, in einer kleinen Retorte gekocht. Am Ende des Versuchs zeigte sich zwar, dass eine sehr geringe Menge einer flüchtigen Säure am Baryt gebunden war, doch hielt ich es für das Wahrscheinlichste, dass das Oel, in Gegenwart von Baryt, unter dem Einflusse von Luft und

Wärme zum kleinen Theile sich zu einer Säure oxydirt; oder auch, dass das Oel, welches ursprünglich gelb gefärbt war, schon eine Spur einer Säure enthalten habe, welche zu gering war, um das Lakmuspapier zu färben.

4) Wurde das Oel auf Sauerstoff geprüft. Hierzu wurde eine Probe des Oels mit einem Stückchen Natrium in einem kleinen Reagircylinderchen gelinde erwärmt, wodurch das Stückchen des Metalls sich gar nicht änderte, sondern blank blieb. Es ist also erwiesen, dass in dem Oele kein sauerstoffhaltiger Körper vorhanden ist.

5) Wurde es auf Schwefel geprüft. Eine Portion des Oels wurde mit einem Gemische von salpetersaurem und kohlensaurem Natron behandelt und geglüht, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und salpetersaurer Baryt zugesetzt, wodurch kein Niederschlag gebildet wurde. Es ergab sich also, dass das Oel keine schwefelhaltige Verbindung enthielt.

Es ist somit ein Kohlenwasserstoff oder ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen.

Weil es nicht gelang durch Abkühlung etwas aus demselben abzuscheiden, blieb nichts anderes übrig, als das Oel aus einer Retorte mit darin luftdicht schliessendem Thermometer zu destilliren und die zwischen nicht zu sehr entfernten Siedepunkten übergegangenen Destillate gesondert aufzufangen. Durch zahlreiche fractionirte Destillationen wurde ein bei 166° C. siedender Kohlenwasserstoff, welcher den Hauptbestandtheil des Cicutaöls bildet, abgesondert.

Bei den fractionirten Destillationen sowohl wie bei der Bestimmung des Siedepunktes war das Thermometer so eingesenkt, dass die Kugel sich in der Flüssigkeit selbst befand Diese Einrichtung hatte sich mir als die zweckmässigste gezeigt; denn als das Thermometer im Dampfe hing, geschah es öfters, dass es bald eine höhere bald eine niedrigere Temperatur angab, je nachdem die Flüssigkeit stärker oder weniger stark kochte.

Das spec. Gew. des gereinigten Oels wurde mittelst eines Pyknometers bestimmt.

Die successiven Wägungen gaben folgende Zahlen:

Fläschchen mit destillirtem Wasser .	16,6690
Fläschchen für sich	5,4431
Temp. 18° C.	11,2259
Fläschchen mit Oel	15,2140
Fläschchen für sich	5,4431
Temp. 18° C.	9,7709

Spec. Gew. bei 18° C. = 0,87038 in Bezug auf Wasser bei derselben Temperatur.

Die Analyse des Oels geschah durch Verbrennung des Oels mit Kupferoxyd und spätere Durchleitung von Sauerstoff, welcher aus dem sich hinten in der Verbrennungsröhre befindenden chlorsauren Kali entwickelt wurde.

Am Ende der Verbrennung waren demzufolge die Apparate mit Sauerstoff statt atmosphärischer Luft gefüllt. Um dem hierdurch entstehenden Fehler vorzubeugen, wurden sie schon vor der Verbrennung mit reinem Sauerstoff gefüllt und so gewogen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,4896 Oel gaben 0,5184 HO = 0,0576 H und 1,5832 CO_2 = 0,4318 C.

II. 0,4213 Oel gaben 0,4455 HO = 0,0495 H und 1,3625 CO_2 = 0,3716 C.

In 100 Th. Oel	
I.	II.
11,75	11,76
88,20	88,19

Diese Zahlen führen zu der Formel C_5H_4 oder einem Polymeren:

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_5	30	88,24	88,19	88,20
H_8	8	11,76	11,76	11,75
	38	100,00	99,95	99,95

Nach der gefundenen Zusammensetzung gehört also der analysirte Kohlenwasserstoff zu der Gruppe der Camphene.

Weil ich es jedoch für wichtig hielt, zu wissen, ob dem von mir analysirten Oele die Formel $C_{10}H_8$ oder C_5H_4 oder die eines höheren Polymeren beigelegt werden muss, habe ich eine Bestimmung der Dampfdichte nach der Dumas'schen Methode unternommen. Da ich aber am Ende dieses Ver-

suchs den Inhalt des Ballons auf eine andere Weise bestimmte, scheint es mir zweckmässig, das hierzu angewandte Verfahren mitzutheilen.

Nachdem die Spitze des Ballons unter einer abgemessenen Quecksilbermenge abgebrochen war und kein Quecksilber mehr in dem Ballon eindrang, bestimmte ich durch Zurückmessung des in dem Gefäss gebliebenen Quecksilbers die in den Ballon gedrungene Menge. Ich machte nun zwei Theilstriche in seinem aufwärts gerichteten Halse, den einen auf der Scheidungsfläche des Quecksilbers und des condensirten Dampfes, den anderen auf derjenigen dieses und der Luft. An diesen Stellen wurde der Hals abgebrochen, welches sehr gut gelang. Ich will nicht verneinen, dass das gleich oder ungleich Abspringen des Glases sehr veränderlich ist, doch bin ich auch überzeugt, dass, wenn es gut gelingt, dieses Verfahren das einfachste und zugleich das beste ist, um das Volum der nicht ausgetriebenen Luft kennen zu lernen. Ich bekam also zwei Röhrchen, das eine mit condensirtem Dampfe, das andere mit Luft. Aus dem ersten entfernte ich die Flüssigkeit und füllte es mit Quecksilber aus dem gebrauchten Gefässe, das aufgenommene Quecksilber (welches, wie klar ist, sehr wenig war) wurde nicht berücksichtigt.

Die Differenz zwischen dem genommenen und dem zurückgebliebenen Quecksilber war somit das Volum der von dem Ballon aufgenommenen Menge + dasjenige des an die Stelle der Flüssigkeit getretenen Quecksilbers. Es blieb noch übrig das Volum der nicht ausgetriebenen Luft zu bestimmen. Ich that diess, indem ich aus einer Bürette Quecksilber in das zweite Röhrchen laufen liess, bis es gefüllt war. Indem ich nun die Höhe des Quecksilbers von derjenigen vor der Füllung des Röhrchens abzog, erhielt ich die Menge Luft ausgedrückt in C.C. Ich notirte zugleich die Temperatur und den Barometerstand. Ausserdem hatte ich in der Zeit, während welcher alle die Messungen stattgefunden hatten, keine Veränderung der Temperatur beobachtet, so dass somit der Unterschied zwischen der Anzahl zurückgebliebener C.C. Quecksilber und der ursprünglich genommenen Menge unmittelbar (nachdem natürlich die Correction in Beziehung auf

das nicht ausgetriebene Luftvolum angebracht war) den Inhalt des Ballons für die bei der Messung herrschende Temperatur angab.

Die Ergebnisse der während des Versuchs gemachten Beobachtungen waren folgende:

Gewicht des offenen Ballons	56,1108 Grm.
Temperatur	15,8°
Barometerstand	763,66 Mm.
Temp. der Scale	15,8°
Temp. des Quecksilbers . .	16,1°

Ballon mit Dampf von 200° (197,49 Luftthermometergraden) gefüllt .	56,7525 Grm.
Temperatur	200° (Quecksilber-thermometer)
Barometerstand	762,12 Mm.
Temp. der Scale	16°
Temp. des Quecksilbers	16,7°
Volum des Quecksilbers vor der Füllung des Ballons	600 C.C.
Volum des Quecksilbers nach der Füllung des Ballons, mit Ausnahme des von der zurückgebliebenen Luft eingenommenen Raumes	332,5 C.C.
Quecksilberhöhe in der Bürette vor der Ersetzung der zurückgebliebenen Luft	34,1 „
Quecksilberhöhe nach der Ersetzung der zurückgebliebenen Luft . . .	33,5 „
Temperatur	17,5°.

Die Berechnung lieferte für das spec. Gew. des Dampfes in Beziehung auf Luft 4,809, bezüglich Wasserstoff als Einheit 69,4419.

Diese Zahl führt zu dem Molekulargewichte 138,88. Durch die Elementaranalyse haben wir C und H in einem Verhältnisse gefunden, das am einfachsten durch die Formel C_5H_4 repräsentirt wird. Das der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechende Molekulargewicht = 136, steht der Zahl 138,88 am nächsten.

Aus der Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes geht also hervor, dass die Molekularformel der untersuchten Verbindung $C_{20}H_{16}$ ist.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Oeles konnte ich nur sehr wenig Material verwenden.

Ich brachte das Oel und das Lösungsmittel jedes für sich in ein Tropfenfläschchen, und wog in wohlverschlossenen Fläschchen von beiden eine bekannte Zahl Tropfen ab, indem zugleich die Temperatur beobachtet wurde, welche bei allen Versuchen 18,5° C. betrug. Ist g das Gewicht von a Tropfen Oels und g′ dasjenige von a′ des Lösungsmittels, dann bezeichnen $\frac{g}{a}$ und $\frac{g'}{a'}$ resp. das Gewicht eines Tropfens.

Durch diese einfache Rechnung wurde ich also bekannt mit dem (mittleren) Gewichte eines Tropfens der Flüssigkeiten. Nun liess ich eine bestimmte Anzahl Tropfen des Oels aus dem Fläschchen in ein kleines gläsernes Röhrchen fallen, das mit einem gut schliessenden Stöpsel versehen war, und hierauf führte ich die Flüssigkeit zu, deren lösende Kraft für das Oel untersucht werden sollte. Wenn wir berücksichtigen, dass bei diesen Versuchen das Niveau des auf seine Löslichkeit zu untersuchenden Oels und auch des Lösungsmittels sich dauernd änderte, d. h. dass also die Grösse der Tropfen nicht vollkommen constant sein konnte, so ist auch abgesehen von der beim Eingiessen stattfindenden Verdunstung klar, dass die erlangten Zahlen nur ein annähernd richtiges Resultat liefern konnten.

Der Versuch lehrte, dass ein Theil Oel löslich ist in 4,82 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,84 und in 8,65 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,85, indem 325 Th. Alkohol von dem spec. Gew. 0,934 noch nicht im Stande waren 1 Th. des Oels zu lösen. Mit anderen Flüssigkeiten, wie absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, war es in allen Verhältnissen mischbar.

In Beziehung auf die lösende Kraft des Oels für andere Körper fand ich, dass es wie Terpentinöl Schwefel, Phosphor und Jod löst. Das Oel wurde einige Zeit mit Schwefel geschüttelt, und nach Absetzung von diesem abgegossen. Ich

konnte keine gelbe Farbe bemerken (wahrscheinlich die Folge des geringen Volumens der Flüssigkeit). Ich setzte zu der Lösung absoluten Alkohol. Am Tage nachher sah ich, dass sich krystallinischer Schwefel ausgeschieden hatte. Das Oel löst also Schwefel auf. Phosphor wirkt ebenfalls auf das Oel, was sich aus der Bildung einer wallrathähnlichen Masse ergiebt, wie beim Zusammenbringen von Terpentinöl und Phosphor. Jod löst sich mit einer rothen Farbe im Oele.

Das Rotationsvermögen des Oels wurde mit dem Duboscq-Soleil'schen Saccharometer untersucht. Es ergab sich, dass eine Länge von 20 Cm. Cicuten (das ist der Name, den ich dem Oele gebe) den polarisirten Lichtstrahl ebenso stark rechts dreht, wie eine 1,42 Mm. dicke Quarzplatte. Als ich versuchen wollte die Abweichung in Bezug auf homogenes Licht zu versuchen, hatte ich nicht Oel genug mehr um das Rohr zu füllen. Da ich jedoch noch eine kleine Menge eines zwischen 166 und 174^0 übergegangenen Destillats besass, welche zu gering war um einer Destillation unterworfen zu werden, füllte ich die Röhre hiermit voll.

Nachdem sich die Flüssigkeiten in der Röhre gemischt hatten, wurde erstens die Drehung in Beziehung auf weisses Licht untersucht. Das Mittel aus einigen Beobachtungen lieferte nun die Zahl 1,2 statt 1,42. Das gelbe Licht wurde dargestellt dadurch, dass in die farblose Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe Chlornatrium gebracht wurde. Aus den gemachten Beobachtungen ging hervor, dass eine Säule von 20 Cm. dieses Oels auf die Polarisationsebene des gelben Lichtstrahls denselben Einfluss ausübt, wie eine 1,36 Mm. dicke Quarzplatte. Weil nun Quarz dieser Dicke eine drehende Kraft von 29,47^0 hat, ist das absolute Drehungsvermögen dieses Oels, bei einer hypothetischen Dichte 1, für den polarisirten gelben Lichtstrahl $= + 14{,}7^0$, welches sich ergibt aus $(a) = \frac{a}{l}$, wenn die Längeneinheit = 10 Cm. ist.

Wie die meisten Terpene verbindet sich auch Cicuten mit Wasser. Um die Einwirkung zu beschleunigen machte ich eine Mischung von Alkohol, Salpetersäure und Oel in dem Verhältnisse, das Deville als das vortheilhafteste für die

Ich fand, dass es beim Kochen mit Cicuten wie mit Terpentinöl einen grünen oder blaulich grünen Niederschlag giebt.

Eine grössere Menge Jod, plötzlich mit Cicuten zusammengebracht, giebt heftige Explosion.

2) Untersuchungen in Beziehung auf den giftigen Bestandtheil.

In einigen chemischen Handbüchern findet man zwar angezeigt, es sei in der Wurzel von *Cicuta virosa* ein flüchtiges Alkaloid (Cicutin) vorhanden, in Bezug aber auf seine Eigenschaften ist man ganz in Ungewissheit.

Dies bestimmte mich, jenen Körper zu studiren. Zur Isolirung des sogenannten Cicutin befolgte ich das Verfahren, welches Polex und Wittstein, der erstere mit Beziehung auf die Wurzel, der zweite hinsichtlich des Krautes und des Samens beschrieben haben. Die frischen Wurzeln (4,5 Kilo) wurden mit angesäuertem Wasser ausgezogen und die abgepressten Flüssigkeiten, nachdem sie einen Augenblick gekocht hatten, filtrirt. Das Filtrat wurde mit einem Ueberschuss von Kalilauge destillirt, wobei die Erwärmung durch Dampf erfolgte, der in das Destillationsgefäss geleitet wurde. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und bis auf 32 C.C. eingedampft. Die eine Hälfte wurde, nachdem sie mit Kalilauge stark alkalisch gemacht war, mit Aether geschüttelt, der nach dem Verdunsten nur ein wenig ätherisches Oel hinterliess. Ebensowenig nahm Chloroform ein Alkaloid auf. Die zweite Hälfte wurde mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und destillirt. Das Destillat hatte einen stark ammoniakalischen Geruch; es wurde mit Salzsäure angesäuert und mit $PtCl_2$ gefällt. Die geklärte Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag, nachdem er einige Male mit Alkohol und Aether abgewaschen war, wie das Ammonplatinchlorid bei einer Ammonbestimmung behandelt, um zu untersuchen, ob der entstandene Niederschlag jenem von Ammon ausschliesslich entsprach, oder zugleich jenem eines andern Stoffs, der im Molekulargewichte so sehr von Ammon verschieden wäre, dass eine im Verhältniss zu Ammon nur kleine Menge noch einen merkbaren Ge-

wichtsunterschied in dem von Platinchlorid erzeugten Niederschlage verursachen müsste.

Auch diese Untersuchung führte zu der Folgerung, es befinde sich kein flüchtiges Alkaloid in der Wurzel von *Cicuta virosa*.

	Gef. in 0,4584 Praec.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
Platin	0,2011	43,87	44,28

Weil Polex und Wittstein mittheilen, dass bei der unmittelbaren Destillation der Pflanze mit einem Alkali Ueberschäumen stattfindet, verfuhr ich bei der Behandlung der Wurzeln mit Alkali sehr vorsichtig. In dem Helme des Destillationsgefässes befand sich eine Oeffnung, die mit einem Korke verschlossen war, in welchem eine gläserne, mittelst eines Kautschukröhrchens mit einem Trichter verbundene Röhre eingepasst war. Durch einen Quetschhahn konnte die Verbindung zwischen dem Gefässe und dem Trichter beliebig unterbrochen werden. So konnte ich während der Destillation selbst mit Zwischenpausen die nöthige Menge Lauge in das Gefäss bringen. Es fand nun nicht das geringste Ueberschäumen statt. Auch das jetzt erlangte Destillat wurde mit Platinchlorid gefällt.

I.

	Gef. in 0,5023 Praec.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
Platin	0,2222	44,23	44,28

II.

	Gef. in 0,5077 Praec.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
Platin	0,2204	43,41	44,28

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Wurzeln kein flüchtiges Alkaloid in wahrnehmbarer Menge enthalten.

Nachdem noch verschiedene Methoden zur Ausscheidung eines festen Alkaloids aus dem wässrigen Infusum der Wurzeln vergeblich versucht worden waren, unternahm ich die Untersuchung eines alkoholischen Auszugs.

Für die Darstellung dieses Auszugs wurden 10 Kilo frische Wurzeln zerschnitten und hiernach zuerst an der Luft, dann bei 50° getrocknet. Nach vollständiger Trocknung wogen sie 1,42 Kilo. Sie wurden fein gestossen, in der

Wärme mit Alkohol von 95 p.C. digerirt und ausgepresst, und dies wiederholt, bis der Alkohol kaum mehr gefärbt wurde. Die erlangten Flüssigkeiten reagirten sauer. Ein Theil der Masse, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückblieb, wurde mit Wasser gerieben, wobei eine Trennung der Harzmasse von der Flüssigkeit stattfand. Weil letztere specifisch schwerer war, konnte sie durch einen Scheidetrichter leicht von der nicht gelösten Masse getrennt werden. Die Flüssigkeit schmeckte süss und enthielt viel Zucker. Die auf dem Trichter zurückgebliebenen harzartigen Materien wurden auf's neue mit Wasser gerieben. Nun gaben sie damit eine Emulsion und zeigten sich specifisch schwerer. Der Grund ist leicht einzusehen. Bei der ersten Ausziehung wurden die in Wasser löslichen Stoffe aus der Masse entfernt; das Wasser war also das erste Mal specifisch schwerer als bei der zweiten. Da beim Schütteln der Emulsion und der Harze mit Aether noch keine genügende Trennung statt fand, selbst nicht nach langem Stehen, so wurde die Hauptmasse des Rückstandes auf eine andere Weise bearbeitet. Ich schüttelte sie mit gleichen Volumen Wasser und Aether, das Wasser löste die darin löslichen Stoffe, der Aether die Harze und zugleich das Gift. Nur eine kleine Portion der Harzmasse blieb ungelöst. Der Rückstand nach Verdunstung des Aethers wurde auf verschiedene Weisen bearbeitet, um den giftigen Bestandtheil zu isoliren.

a) Ein Theil des Rückstandes wurde mit Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Die Harze bildeten jedoch mit dem Alkohol eine Emulsion, welche selbst durch ein wiederholtes Filtriren nicht geklärt wurde.

b) Ein anderer Theil wurde mit noch schwächerem Alkohol (vom spec. Gew. 0,945) behandelt, dieser gab aber noch weniger eine Trennung.

c) 7 Grm. des Rückstandes wurden mit gelöschtem Kalk und Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Der Kalk ging jedoch mit dem wirksamen Bestandtheile weder eine in Wasser lösliche noch eine darin unlösliche Verbindung ein.

d) Ein Theil der Harzmasse wurde successiv mit kohlen-

saurem Natron und Kali unter anhaltendem Umrühren warm digerirt. Die Masse war jedoch nach diesen Behandlungen noch ebenso heftig und unter denselben Symptomen wirksam. Vom kohlensauren Natron wie vom Kali war der Masse eine geringe Menge eines Stoffs entzogen, vom ersteren so viel, dass ich jenen Stoff auf seine Wirksamkeit prüfen konnte. Er zeigte keine giftigen Eigenschaften.

e) Ein anderer Theil des Rückstands wurde etwa eine Stunde mit doppeltschwefelsaurem Kali unter Umrühren in der Wärme digerirt. Die klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt. Der davon pipettirte Aether hinterliess jedoch nichts bei der Verdunstung. Diess gab wiederum Grund, an der Gegenwart eines Alkaloids zu zweifeln.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass der giftige Stoff einen sehr indifferenten Charakter besitzt. Durch ein anderes Verfahren gelang es mir zwar, den giftigen Stoff von den meisten ihn begleitenden Stoffen zu befreien, aber nicht, ihn rein zu erhalten. Ich stellte ein alkoholisches Extract der getrockneten Wurzeln dar, nachdem diese vorher wiederholt mit Wasser ausgezogen waren. Dieser Auszug wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, wonach zum Filtrate Ammon bis zu schwach alkalischer Reaction gefügt wurde. Von dem hierdurch erzeugten Niederschlage wurde abfiltrirt und nach Entfernung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, der Alkohol destillirt und die Masse mit Aether behandelt. Hierin löste sie sich vollständig. Die in Aether unlöslichen Hartharze waren also durch die Bearbeitungen, welchen die alkoholische Flüssigkeit unterworfen worden war, gefällt.

Weil die Masse von Aether, wie gesagt, ganz gelöst wurde, wandte ich Benzin an, aber auch mit dem nämlichen schlechten Erfolge. Durch Schwefelkohlenstoff gelang es mir, eine Trennung zu erlangen. Das darin gelöste wurde auf ein Filter gegossen, und das Filtrat, nachdem der Schwefelkohlenstoff verdunstet war, erst mit Alkohol, nachher mit essigsaurem Aether, endlich mit Petroleumäther gerieben, in welchen Mitteln es sich vollständig löste. Die Masse, welche

nach Verdunstung dieses Lösungsmittels zurückblieb, war sehr giftig, jedoch nicht so sehr, als ich dies erwarten durfte.

Weil der Rückstand, eine dunkelbraune weiche Harzmasse, nach seiner Wirkung auf den Organismus und sein Aeusseres zu urtheilen, noch nicht homogen war, habe ich einen ätherischen Auszug der Wurzeln durch einen porösen Topf diffundiren lassen, in der Hoffnung, es würde mir auf diese Weise gelingen, den giftigen Stoff zu isoliren. Nachdem der hierzu angewandte Apparat acht Tage gestanden hatte, wurde er auseinander genommen und die Flüssigkeiten jede für sich der Destillation unterworfen. Der Rückstand der äusseren ätherischen Lösung besass nicht die dunkle Farbe, welche dem Rückstande der Flüssigkeit in dem porösen Topfe eigenthümlich war. Uebrigens konnte ich keinen Unterschied beobachten. Weil ich wegen der charakteristischen Wirkung der Wurzeln auf den Organismus die Gegenwart eines alkaloidartigen Stoffs, der vielen negativen Resultate ungeachtet, welche ich bekommen hatte, doch für wahrscheinlich hielt, machte ich hierauf noch einen letzten Versuch, welcher aus einer Vereinigung der zwei Methoden (d und e) bestand, die ich vorher jede für sich angewandt hatte auf den Rückstand des ätherischen Auszugs, welchen ich durch die Behandlung des Rückstands des alkoholischen Auszugs mit Wasser und Aether bekommen hatte. Die Gründe, welche mich zu diesem Versuche führten, waren folgende: Kohlensaures Natron (nach d) löst aus dem Rückstande einen Stoff. Es ist möglich, dass jener Stoff in dem Rückstande chemisch an ein Alkaloid gebunden ist. Doppeltschwefelsaures Kali nimmt kein Alkaloid auf (nach e), aber es ist möglich, dass es jenen eigenthümlichen Stoff aufzunehmen im Stande ist, wenn vorher durch kohlensaures Natron die Säure der Alkaloidverbindung entzogen ist. Wir begegnen ja in der unorganischen Chemie auch Verbindungen, wie einigen kieselsauren Salzen, deren Base nicht von einer Säure aufgenommen wird, wenn nicht die Kieselsäure durch eine Lösung, entweder von kohlensaurem oder von kaustischem Natron aus dem Salze entfernt ist. Die Rückstände der inneren und der äusseren Flüssigkeit wurden nun jeder für sich, erstens mit kohlen-

saurem Natron, darnach mit doppeltschwefelsaurem Kali behandelt mit der in d und e mitgetheilten Vorsicht. Aber auch diese Methode gab kein Alkaloid. Die respectiven Harzmassen wurden nun mit Schwefelkohlenstoff gerieben; die von der äusseren Flüssigkeit herstammende löste sich hierin vollständig, indem die von der in dem porösen Topf zurückgebliebenen Lösung herkömmliche Masse von Schwefelkohlenstoff zwar grossentheils, aber doch nicht ganz gelöst wurde. Die Lösung der diffundirten Bestandtheile in Schwefelkohlenstoff wurde filtrirt, der Schwefelkohlenstoff des Filtrats verdunstet und der Rückstand mit Petroleumäther zusammengerieben. Dieser wurde stark gelb gefärbt, der grösste Theil der Masse wurde jedoch nicht gelöst. Die filtrirte Lösung wurde in einer kleinen Porcellanschale sich selbst überlassen und der Rückstand nach Verdunstung des Petroleumäthers mit Alkohol von 75 p.C. ausgezogen, wodurch wiederum eine Trennung hervorgebracht wurde. Das nach der freiwilligen Verdunstung des Alkohols Zurückgebliebene war eine weiche, körnige, gelb gefärbte Masse, welche sehr giftig war. Ein Theil dieser Masse wurde noch mit Alkohol von 65 p.C. behandelt, wodurch jedoch keine Trennung erlangt wurde. Das übrige wurde aufs neue in Alkohol von 75 p.C. gelöst, um das Verhalten gegen einige Salze zu studiren, welche auch in Alkohol von derselben Stärke gelöst waren. Durch Sublimat und Platinchlorid entstand kein Niederschlag, wohl aber durch essigsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und essigsauren Baryt. Welcher war nun der gefällte Stoff? War es der giftige Stoff selbst oder ein anderer? Um diese Fragen zu beantworten, stellte ich einen neuen ätherischen Auszug der Wurzeln dar und bearbeitete diesen gerade so wie den vorigen, ausgenommen dass ich ihn nicht diffundiren liess, sondern statt dessen den Rückstand dieses Extracts mit CS_2 auszog, worin er sich grossentheils löste. Diese Bearbeitung stimmt, meines Erachtens, mit dem so eben genannten Diffusionsversuche überein, weil doch das Eigenthümliche dieses Experiments in dem gar nicht Diffundiren eines in Schwefelkohlenstoff löslichen Stoffs besteht. Zu der alkoholischen Lösung wurde essigsaures Kupferoxyd gefügt,

wodurch ein grüner, weicher, nicht giftiger Stoff gefällt wurde, der sich gegen die obengenannten Salze verhielt, wie die körnige Masse, wovon dort die Rede war. Der giftige Stoff wird also nicht durch Metallsalze gefällt. Und weil man erwarten musste, dass die also erlangte Masse giftiger sein würde als die nicht mit essigsaurem Kupferoxyd behandelte, ist es sonderbar, dass gerade das Gegentheil stattfand. Sollten die Metallsalze oder der Schwefelkohlenstoff, der später eingeleitet wird, auf den giftigen Stoff wirken, und wenn dies der Fall ist, welche ist dann jene Wirkung? Diese Fragen kann ich eben so wenig beantworten wie diejenige nach der Art des giftigen Stoffs selbst. Ich kann nur darauf hinweisen, dass die Aussicht, ihn vollständig rein zu erhalten, eine geringe ist, weil doch aus allen Bearbeitungen der respectiven Harzmassen, worin der giftige Stoff zugegen war, deutlich genug hervorgeht, dass sowohl der giftige Stoff selbst als die ihn noch verunreinigenden Stoffe einen sehr indifferenten chemischen Charakter haben.

Groningen, October 1868.

XXIII.

Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde.

Von

F. Beilstein und **A. Kuhlberg.**

(Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg t. **13.**)

Während man bereits eine grosse Anzahl von Substitutionsproducten der Säuren kennt, sind analoge Derivate der entsprechenden Alkohole und Aldehyde nur spärlich vertreten. Es giebt bis jetzt keine *gechlorten Aldehyde*, weil bekanntlich letztere Körper beim Behandeln mit Chlor Säurechloride liefern, indem das Chlor nur auf den Wasserstoff der Gruppe COH in den Aldehyden wirkt. *Das Nitro-Bittermandelöl* wäre etwa der einzige hierher zu rechnende Körper. — Von den *Alkoholen* sind gar keine directen Substitutionsproducte bekannt, weil dieselben durch Chlor, Brom u. s. w.,

wie bekannt, oxydirt werden. Nur der *salzsaure Glykoläther*, $C_2H_5ClO = C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ HO \end{matrix} \right.$, kann als *gechlorter Alkohol* aufgefasst werden, weil derselbe, wie Lourenço gezeigt hat*), beim Behandeln mit Natriumamalgan wirklich in Weingeist übergeht. Im Folgenden theilen wir die Untersuchung einer Reihe von substituirten Alkoholen und Aldehyden mit, welche zu ihrer correspondirenden Säure in demselben engen Verhältniss stehen, wie dieses an den normalen Repräsentanten dieser Körperklassen längst bekannt ist.

I. **Para-Nitrobenzylalkohol,** p. $C_6H_4(NO)_2).CH_2HO$.

Schon früher**) wurde die Ansicht ausgesprochen, dass das durch Lösen von Chlorbenzyl, $C_6H_5.CH_2Cl$, in concentrirter Salpetersäure erhaltene *Nitro-Benzylchlorid*, $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$, als die Chlorverbindung eines nitrirten Benzylalkohols angesehen werden könne. Die Darstellung dieses Alkohols aus dem Chlorid ist aber umständig und lästig, wir haben zu seiner Abscheidung einen einfachern Weg eingeschlagen. Wir wollen übrigens bemerken, dass essigsaures Silber nur sehr schwierig auf nitrirtes Benzylchlorid einwirkt.

1) *Essigsaures Para-Nitrobenzyl,* $C_6H_4(NO_2).CH_2.C_2H_3O_2$. Reines essigsaures Benzyl, wie man es leicht durch Behandeln von Benzylchlorid mit Kaliumacetat erhält, wird tropfenweise in gut gekühlte höchst concentrirte Salpetersäure eingegossen. Sobald keine Einwirkung mehr zu bemerken ist, giesst man die Flüssigkeit in Eiswasser, filtrirt den sich abscheidenden Aether ab und reinigt ihn, nach dem Waschen und Trocknen, durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

0,316 Grm. gaben 0,640 CO_2 und 0,137 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_9	108	55,4	55,2
H_9	9	4,6	4,8
N	14	7,2	—
O_4	64	32,8	—
	195	100,0	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **120**, 92.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139, 338.

Das *essigsaure Para-Nitrobenzyl* bildet blassgelbe, lange Nadeln, die sich am Lichte färben. Es schmilzt bei 78°, löst sich leicht in heissem Weingeist, wenig in kaltem. Durch Erhitzen mit Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erleidet der Körper eine tiefere Zersetzung. Es wurde eine tiefbraune Lösung erhalten, aus der Säuren braune Flocken fällten. Nur durch Erhitzen mit Ammoniak auf höchstens 100° lässt sich der Aether glatt spalten. — In der Hoffnung einen *Amido-Alkohol* zu erhalten, haben wir den Nitroäther mit Zinn und Salzsäure behandelt. Die zinnfreie Lösung zersetzte sich aber selbst beim Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrome, unter Abscheidung brauner Flocken. Auch aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Stehen Flocken aus. Noch weniger einladende Producte wurden erhalten beim Behandeln von nitrirtem Benzylchlorid mit Zinn und Salzsäure.

2) *Oxalsaures Benzyl,* $(C_7H_7)_2C_2O_4$. Dieser Körper diente als Ausgangspunkt für die Darstellung des *oxalsauren Para-Nitrobenzyls.* Man übergiesst trocknes oxalsaures Silber mit der äquivalenten Menge Chlorbenzyl und erwärmt gelinde. Sehr bald tritt eine heftige Reaction ein, die man durch Abkühlen mässigt. Sobald selbst bei längerem Erwärmen keine Einwirkung mehr bemerklich ist, lässt man erkalten. Der Kolbeninhalt erstarrt zu einer steinharten Masse, die man wiederholt mit Weingeist auskocht. Die alkoholischen Flüssigkeiten erstarren beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man auf ein Filter bringt und trocknet. Zur weiteren Reinigung des gebildeten oxalsauren Benzyls schmilzt man dasselbe vorsichtig in einer Schale und lässt erkalten. Von der erstarrten Masse lassen sich leicht die letzten Antheile Wasser entfernen. Man bringt dann die festen Stücke des Aethers in eine Retorte und destillirt. Das Destillat braucht jetzt nur noch einmal aus viel Alkohol umkrystallisirt zu werden, um vollkommen reines oxalsaures Benzyl zu liefern.

1) 0,281 Grm. bei 70° getrocknet gaben 0,732 CO_2 und 0,1315 H_2O.

2) 0,418 Grm. gaben 1,0845 CO_2 und 0,196 H_2O.

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_{16}	192	71,1	71,0	70,8
H_{14}	14	5,2	5,2	5,2
O_4	64	23,7	—	—
	270	100,0		

Das *oxalsaure Benzyl* bildet prachtvolle, glänzende, blendend weisse Krystallschuppen. Es schmilzt bei 80,5°, ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in siedendem Alkohol, aber so gut wie gar nicht in kaltem. Selbst die verdünnteste alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Der Aether siedet nicht ganz ohne Zersetzung, doch lässt sich nur durch Destillation ein vollkommen reines Präparat erzielen. Wir haben vergebens versucht, das Product der Einwirkung von Chlorbenzyl auf oxalsaures Silber blos durch Umkrystallisiren aus Weingeist zu reinigen. Selbst nach fünfmaligem Umkrystallisiren war das Präparat noch flockig. — In Aether und Benzol ist oxalsaures Benzyl leicht löslich. Mit Ammoniak in alkoholischer Lösung behandelt zerfällt es in Benzylalkohol und Oxamid.

3) *Oxalsaures Para-Nitrobenzyl,* $[C_7H_6(NO_2)]_2C_2O_4$, bildet sich beim Lösen von oxalsaurem Benzyl in höchst concentrirter Salpetersäure. Es liefert mit Ammoniak erhitzt Para-Nitrobenzylalkohol. Leichter lässt sich letzterer aber darstellen durch Behandeln von essigsaurem Para-Nitrobenzyl mit Ammoniak.

4) *Para-Nitrobenzylalkohol,* $C_6H_4(NO_2).CH_2HO$. Man erhitzt essigsaures Para-Nitrobenzyl mit wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, im Wasserbade, bis die Oelschicht in der Siedehitze vollständig verschwunden ist. Ein zu starkes Erhitzen muss vermieden werden, weil sich sonst viel eines braunen, in Aether, Alkohol und Säuren unlöslichen Körpers bildet. Eine kleine Menge dieses Körpers bildet sich zwar auch unter den eben angegebenen Verhältnissen, doch lässt sich der freie Alkohol davon durch Umkrystallisiren aus Wasser befreien. Beim Erkalten scheiden sich aus ammoniakalischer Flüssigkeit Krystallnadeln aus, die man abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Die Zersetzung erfolgt in bekannter Weise:

$$C_6H_4(NO_2).CH_2C_2H_3O_2 + NH_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2HO + C_2H_3O.NH_2.$$

Das gebildete Acetamid bleibt im Ammoniak gelöst, geht aber zum grössten Theil schon im Rohr in Ammoniumacetat über.

0,185 Grm. gaben 0,370 CO_2 und 0,078 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	54,9	54,6
H_7	7	4,6	4,7
N	14	9,1	—
O_3	48	31,4	—
	153	100,0	

Para-Nitrobenzylalkohol bildet glänzende, farblose, feine Nadeln, die sich am Licht färben. Er schmilzt bei 93°, ist in heissem Wasser leicht löslich, wenig in kaltem. In ammoniakhaltigem Wasser löst er sich leichter als in reinem. Wir bezeichnen den Alkohol als *Para*-Nitrobenzylalkohol, da er nicht der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure entspricht, sondern der isomeren Para-Nitrobenzoësäure. Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln geht er nämlich in letztere Säure über.

II. Para-Chlorbenzylalkohol, $C_6H_4Cl.CH_2HO$.

Man erhitzt essigsaures Para-Chlorbenzyl mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, bis die Oelschicht sich nicht weiter vermindert. Man öffnet dann das Rohr, wäscht das Oel mit Wasser und lässt es mit Chlorcalciumstücken stehen. Das Oel erstarrt dann bald zu einer Krystallmasse, die man abpresst und durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt.

0,325 Grm. gaben 0,697 CO_2 und 0,1465 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	59,0	58,5
H_7	7	4,9	5,0
Cl	35,5	24,9	—
O	16	11,2	—
	142,5	100,0	

Para-Chlorbenzylalkohol bildet prachtvolle, weisse Spiesse, die leicht eine Länge von 2—3 Zoll erreichen. Er schmilzt bei 66°, siedet ohne Zersetzung und ist überhaupt beständiger als der Para-Nitrobenzylalkohol. Er ist in siedendem

Wasser nur wenig löslich, in kaltem fast gar nicht. Durch Oxydation geht er in *Para-Chlorbenzoësäure* über.

III. Ueber einige Derivate des Para-Chlorbenzylalkohols von E. Neuhof.

Im *gechlorten Benzylchlorid*, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, kann das im Methyl stehende Chloratom leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden. Am raschesten wirken Kaliumsalze ein. So entsteht beim Behandeln mit Kaliumacetat: essigsaures Para-Chlorobenzyl; mit Cyankalium: das Nitril der Chloralpha-Toluylsäure; mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium: das Mercaptan des Para-Chlorbenzylalkohols u. s. w.

1) *Essigsaures Para-Chlorbenzyl*, $C_6H_4Cl.CH_2C_2H_3O_2$, erhält man am leichtesten durch anhaltendes Kochen von gechlortem Benzylchlorid mit einer Lösung von entwässertem Kaliumacetat in absolutem Alkohol. Sobald sich die Menge des abgeschiedenen Chlorkaliums nicht mehr vermehrt, destillirt man den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Den Kolbeninhalt versetzt man nöthigenfalls mit etwas Wasser und hebt die ölige Schicht des gebildeten Essigäthers ab. Man trocknet über Chlorcalcium und reinigt durch Rectificiren. Der reine Aether siedet constant und ohne Zersetzung bei 240°.

0,2573 Grm. gaben 0,549 CO_2 und 0,1234 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_9	108	58,5	58,2
H_9	9	4,9	5,3
Cl	35,5	19,3	—
O_2	32	17,3	—
	184,5	100,0	

Essigsaures Para-Chlorbenzyl ist eine farblose, angenehm aromatisch, fast wie essigsaures Benzyl riechende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr liefert es den freien Para-Chlorbenzylalkohol. — Essigsaures Blei wird in alkoholischer Lösung langsam vom gechlorten Benzylchlorid angegriffen. Auch beim Erhitzen des letzteren mit Silberacetat auf 150° tritt keineswegs, wie man es a priori vermuthen sollte, eine so rasche und vollständige Umsetzung ein, als beim Behandeln mit Kaliumacetat.

2) *Para-Chlorbenzyl-Aethyläther*, p.-$C_7H_6Cl.C_2H_5\Theta$, entsteht nach Naquet*) durch Behandeln von gechlortem Benzylchlorid mit alkoholischem Kali. Der Aether bildet sich auch durch Kochen von essigsaurem Para-Chlorbenzyl mit alkoholischem Kali. Sobald die Flüssigkeit sich zu bräunen anfängt, unterbricht man das Kochen, destillirt den Weingeist aus dem Wasserbade ab und wäscht das zurückbleibende Oel mit Wasser. Man trocknet über Chlorcalcium und reinigt durch Rectificiren. Die zwischen 215—220° siedende Portion ist reiner Para-Chlorbenzyl-Aethyläther.

1) 0,1504 Grm. gaben 0,3497 CO_2 und 0,0859 H_2O.

2) 0,2597 Grm. gaben 0,2196 AgCl.

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_9	108	63,3	63,4	—
H_{11}	11	6,5	6,3	—
Cl	35,5	20,8	—	20,9
O	16	9,4	—	—
	170,5	100,0		

Para-Chlorbenzyl-Aethyläther ist eine schwere, angenehm süsslich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Naquet giebt für sein Präparat denselben Siedepunkt an.

3) Das *Mercaptan* des *Para-Chlorbenzylalkohols*, $C_6H_4Cl.CH_2HS$, ist die bereits früher**) beschriebene schön krystallisirte Substanz, die man leicht erhält, sobald man gechlortes Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium längere Zeit kocht. Man verdünnt mit Wasser, hebt die bald erstarrende Oelschicht ab und krystallisirt die abgepressten Krystalle aus Weingeist um. Man erhält sehr schöne, glänzende Krystalle, die bei 84—85° schmelzen.

Parachlor-Alphatoluylsäure, $C_6H_4Cl.CH_2CO_2H$. Erhitzt man gechlortes Benzylchlorid mit Cyankalium, so entsteht ein Nitril, das mit Kali gekocht in Ammoniak und Parachlor-Alphatoluylsäure zerfällt. Man hat:

$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + CNK = C_6H_4Cl.CH_2CN + KCl \text{ und}$$
$$C_6H_4Cl.CH_2CN + 2H_2O = C_6H_4Cl.CH_2CO_2H + NH_3.$$

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 251.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **116, 347.

Wir nennen die Säure *Para*-Chlor-Alphatoluylsäure, um daran zu erinnern, dass wir kein directes Substitutionsproduct der Alphatoluylsäure vor uns haben, sondern ein Derivat eines substituirten Kohlenwasserstoffs, wie *Para*-nitrobenzoësäure sich vom Nitrotoluol und nicht von der Benzoësäure ableitet. In welcher Beziehung unsere Säure zu der durch directes Chloriren erhaltenen normalen Chloralphatoluylsäure steht, muss durch spätere Versuche erwiesen werden.

4) *Parachlor-Alphatoluylsäure*, $C_8H_7ClO_2$. Man erhitzt gechlortes Benzylchlorid mit der genügenden Menge Cyankalium und Alkohol 5—6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130°. Man filtrirt dann vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab und destillirt den überschüssigen Alkohol aus dem Wasserbade ab. Es bleibt ein dunkles Oel zurück, vermuthlich das Nitril der Para-Chloralphatoluylsäure, welches man mit Kalilauge kocht, bis keine Ammoniakentwickelung mehr bemerkbar ist. Die stark eingeengte Flüssigkeit fällt man mit Salzsäure und filtrirt nach einigem Stehen die sich zunächst ölig abscheidende, bald erstarrende Säure ab. Sie wird zur Reinigung aus Wasser umkrystallisirt.

1) 0,1903 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3908 CO_2 und 0,0743 H_2O.
2) 0,361 Grm. gaben 0,299 AgCl.

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_8	96	56,3	56,0	—
H_7	7	4,1	4,3	—
Cl	35,5	20,8	—	20,5
O_2	32	18,8	—	—
	170,5	100,0		

Die *Para-Chlor-Alphatoluylsäure* ist in Wasser leicht löslich, noch leichter in Alkohol nnd Aether. Aus der Lösung ihrer Salze wird sie meist als ein hellgelbes, bald erstarrendes Oel gefällt. Aus Wasser krystallisirt sie in feinen, weissen Nadeln, die bei 60° schmelzen.

5) *Para-Chlor-Alphatoluylsaure Salze.* Wie die freie Säure leichter löslich ist, als es die meisten aromatischen Säuren sonst zu sein pflegen, so sind auch die Salze in Wasser

äusserst leicht löslich. Dieselben sind daher schwer rein und in guten Krystallen zu erhalten.

Calciumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + H_2O$. Die wässerige Lösung des Salzes lieferte nur beim Eintrocknen im Vacuum Krystalle. Aus Alkohol kann man das Salz leichter krystallisirt erhalten.

1) 0,5492 Grm. verloren bei 130° 0,0186 H_2O und gaben 0,0772 CaO.

2) 0,5024 lufttrocken gaben 0,0724 CaO.

		Ber.	Gef.
			1.
$(C_8H_6ClO_2)_2Ca$	379	95,5	—
$+ H_2O$	18	4,5	3,4
	397	100,0	
$(C_8H_6ClO_2)_2$	339	89,4	—
Ca	40	10,6	10,4
	379	100,0	
			2.
$(C_8H_6ClO_2)_2 + H_2O$	357	89,9	—
Ca	40	10,1	10,3
	397	100,0	

Das aus Wasser krystallisirte Salz (Analyse 1) hatte schon im Vacuum etwas Wasser verloren, daher der Verlust im Wassergehalt.

Ein *Baryumsalz* konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Beim Kochen der Säure mit Aetzbaryt und nachherigem Einleiten von Kohlensäure schien schon eine Zersetzung des gebildeten neutralen Salzes einzutreten. Die eingeengte Flüssigkeit schied eine gummiartige, klebrige Masse aus, die sich schlecht in Wasser, leichter in Alkohol löste. Aus der alkoholischen Lösung wurden undeutliche Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen bei 140° 15,2 p.C. Ba enthielten. Das neutrale Salz

$$(C_8H_6ClO_2)_2Ba$$

enthält 28,7 p.C. Ba, ein saures Salz:

$$(C_8H_6ClO_2)_2Ba + 2C_8H_7ClO_2$$

würde 16,8 p.C. Ba verlangen.

In einem anderen Versuche wurde die Lösung der Säure in Barytwasser zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung lieferte

indessen beim Verdampfen nur einen gummiartigen Rückstand. Selbst durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Verdunsten wurde nur eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz erhalten.

Das *Silbersalz*, $(C_8H_6ClO_2)Ag$, erhält man beim Fällen der Lösung des Calciumsalzes mit Silberlösung als einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt. Das Salz ist in Wasser sehr wenig löslich.

0,3339 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1710 AgCl.

		Ber.	Gef.
$C_8H_6ClO_2$	169,5	61,1	—
Ag	108	38,9	38,6
	277,5	100,0	

6) *Amid der Para-Chlor-Alphatoluylsäure*, $C_6H_4Cl.CH_2CO.NH_2$.

Dieser Körper wurde zufällig erhalten, als gechlortes Benzylchlorid mit Alkohol und Cyankalium einige Zeit gekocht wurde. Als die Menge des ausgeschiedenen Chlorkaliums sich nicht mehr zu vermehren schien, wurde die Flüssigkeit mit einer offenbar wohl ungenügenden Menge Natron gekocht und dann mit Wasser verdünnt. Hierbei schied sich ein hellbraunes Krystallmehl aus, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

1) 0,2231 Grm. gaben 0,4614 CO_2 und 0,1014 H_2O.
2) 0,5006 Grm. gaben 40,0 C.C. Stickstoff bei 20° und 751,8 Mm.
3) 0,3645 Grm. gaben 0,3035 AgCl.

		Ber.	Gef.		
			1.	2.	3.
C_8	96	56,6	56,4	—	—
H_8	8	4,8	5,0	—	—
N	14	8,3	—	9,0	—
Cl	35,5	20,9	—	—	20,6
O	16	9,4	—	—	—
	169,5	100,0			

Das *Amid* der Para-Chlor-Alphatoluylsäure krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, weissen, tafelförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

IV. Para-Dichlorbenzyl-Alkohol, $C_6H_3Cl_2 . CH_2HO$.

1) *Essigsaures Para-Dichlorbenzyl.* Das früher beschriebene zweifach-gechlorte Benzylchlorid,

$$C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl,$$

enthält *ein* lose gebundenes Chloratom. Kocht man es z. B. mit einer Lösung von Kaliumacetat in starkem Weingeist, so findet sehr rasch eine Umsetzung statt. Man isolirt den gebildeten Essigäther wie oben beim essigsauren Para-Chlorbenzyl (III, 1) angegeben wurde.

0,382 Grm. gaben 0,686 CO_2 und 0,1285 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_9	108	49,3	49,0
H_8	8	3,7	3,8
Cl_2	71	32,4	—
O_2	32	14,6	—
	219	100,0	

Das *essigsaure Para-Dichlorbenzyl* riecht aromatisch und siedet constant und ohne Zersetzung bei 250°.

2) *Para-Dichlorbenzyl-Alkohol.* Man erhält den freien Alkohol durch Erhitzen des Essigäthers mit Ammoniak, im zugeschmolzenen Rohr, auf 180°, bis die Oelschicht nicht weiter abnimmt; das gewaschene und getrocknete Oel erstarrt selbst nach langem Stehen nicht. Man unterwirft dasselbe der Destillation und beseitigt die zuerst übergehende Portion. Die späteren Destillate erstarren bald krystallinisch. Man presst die Krystalle zwischen Fliesspapier ab und reinigt dieselben durch Umkrystallisiren aus Wasser.

0,368 Grm. gaben 0,637 CO_2 und 0,119 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	47,5	47,3
H_6	6	3,4	3,6
Cl_2	71	40,1	—
O	16	9,0	—
	177	100,0	

Para-Dichlorbenzyl-Alkohol schmilzt bei 77°. Er bildet blendend weisse, seidenglänzende Nadeln und ist in heissem Wasser sehr wenig löslich, in kaltem so gut wie gar nicht. Para-Monochlorbenzylalkohol ist in Wasser leichter löslich, als der Dichlor-Alkohol. In Ammoniak ist letzterer so gut

wie gar nicht löslich. Die heisse gesättigte wässerige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig. Es scheiden sich Oeltropfen aus, die zu einer festen Masse erstarren. Die überstehende Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit, indem sie sich mit einem Haufwerk feiner Krystallnadeln erfüllt.

V. Para-Dinitrobenzyl-Alkohol, p.-$C_6H_3(NO_2)_2 . CH_2HO$.

Para-Nitrobenzyl-Alkohol löst sich unter schwacher Erwärmung in höchst concentrirter Salpetersäure. Durch Wasser wird aus der Lösung eine feste weisse Masse gefällt, die man nach dem Waschen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

0,236 Grm. gaben 30,3 C.C. Stickstoff bei 21,5° und 760 Mm.

	Ber.	Gef.
N	14,15	14,15

Demnach ist dieser Körper offenbar *Para-Dinitrobenzyl-Alkohol.* Derselbe schmilzt bei 71°, löst sich leicht in Alkohol und sehr wenig in Wasser. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt er in feinen weissen Nadeln, aus Alkohol in langen flachen Nadeln. In Ammoniak ist er weniger löslich als der Mononitro-Alkohol.

VI. Para-Chlorbenzoë-Aldehyd, p.-$C_6H_4Cl . COH$.

Nach Grimaux und Lauth *) bildet sich beim Kochen des Chlorbenzyls, $C_6H_5 . CH_2Cl$, mit einer wässerigen Lösung von Bleinitrat Bittermandelöl. In gleicher Weise behandelt liefert das *gechlorte Benzylchlorid,* $C_6H_4Cl . CH_2Cl$, den *Aldehyd* der Para-Chlorbenzoësäure. 10 Th. $C_7H_6Cl_2$ wurden mit 14 Th. $Pb(NO_3)_2$ und 100 Th. Wasser zwei Tage lang gekocht. Es hatte sich viel $PbCl_2$ gebildet. Die wässerige Lösung wurde filtrirt und das unlösliche Oel mit Natriumbisulfit geschüttelt. Unter Erwärmung erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der mit Alkohol gewaschen und dann abgepresst wurde. Das Doppelsalz war in Wasser leicht löslich und schied mit Schwefelsäure erhitzt ein Oel ab, das aus *Para Chlorbenzoë-Aldehyd* bestand.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 80.

Der *Para-Chlorbenzoë-Aldehyd* ist flüssig, scheint ohne Zersetzung zu sieden und geht an der Luft sehr rasch in Para-Chlorbenzoësäure über. In der Kälte erinnert sein Geruch an den des Bittermandelöls, in der Hitze reizen aber die Dämpfe die Augen zu Thränen.

Viel leichter als nach obiger Vorschrift lässt sich der Para-Chlorbenzoë Aldehyd bereiten, wenn man das gechlorte Bittermandelölchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O = C_6H_4Cl.COH + 2HCl.$$

Die Ausbeute ist die theoretische, der Process verläuft rascher und weil im geschlossenen Rohr, so geht nur ein unbedeutender Theil des Aldehyds in die Säure über. Die Reindarstellung geschieht in der oben angegebenen Weise.

Leitet man in die Lösung des Para-Chlorbenzoë-Aldehyds in absolutem Alkohol einen Strom trockenen Schwefelwasserstoffs, so scheidet sich bald ein flockiger Niederschlag aus. Der gefällte Körper ist nach dem Abwaschen mit Alkohol rein und ist der geschwefelte Aldehyd: p.-$C_6H_4Cl.CHS$.

0,2155 Grm. gaben 0,198 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	22,7	22,7

Der *Para-Chlorbenzoë-Sulfaldehyd* ist ein blassrosenrothes, amorphes Pulver, das sich in Alkohol nicht löst, beim Kochen damit aber zusammenballt und sich stärker färbt. In Benzol ist der Körper leicht löslich, die Lösung hinterlässt aber, selbst in der Kälte verdunstet, nur einen durchsichtigen Firniss. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper.

Führt man Chlor in das *Phenyl* des Toluols ein, so wird die Stellung des Chlors beeinflusst durch die Natur der den Wasserstoff im Methyl des Toluols vertretenden Elemente. Lässt man Chlor auf $C_6H_5.CH_3$, $C_6H_5.CH_2Cl$, $C_6H_5.CHCl_2$ oder $C_6H_5.CCl_3$ einwirken, so begiebt sich das Chlor an eine ganz andere Stelle, als wenn man es auf $C_6H_5.CO_2H$ einwirken lässt. Im letzteren Falle entsteht *Chlorbenzoësäure*, im ersteren aber bilden sich Producte, die, mit Chromsäure oxydirt, *Para-Chlorbenzoësäure* liefern. Wir sehen zugleich, dass selbst *drei* Chloratome im Methyl des Toluols die Stellung

des Chlors im Phenyl *nicht* beeinflussen. Es war deshalb sehr interessant, die Wirkung des Chlors auf *Bittermandelöl* genauer zu untersuchen, da dieses mit der Formel $C_6H_5.COH$ in der Mitte steht zwischen Toluol $C_6H_5.CH_3$ und Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$. A priori liess sich vermuthen, dass das Bittermandelöl dabei nach *beiden* Seiten hinneigen würde, und diese Voraussetzung ist durch den Versuch vollkommen bestätigt worden. Durch die klassische Untersuchung Liebig's und Wöhler's weiss man, dass Bittermandelöl bei der Einwirkung von Chlor Chlorbenzoyl, $C_6H_5.COCl$, liefert, d. h. es wird der Wasserstoff im Methyl vertreten. Indessen zeigen Versuche, die Herr E. Wroblevsky auf unsere Veranlassung unternommen hat, dass, bei geeigneter Behandlung, wirklich der Wasserstoff im Phenyl durch Chlor substituirt wird. Man kann also aus

$$C_6H_5.CHO - C_6H_5.CClO \text{ und } C_6H_4Cl.CHO,$$

bilden, und im letzteren Falle entsteht offenbar *Para-Chlorbenzoë-Aldehyd.*

Lässt man nämlich Chlor, *bei Gegenwart von Jod*, auf Bittermandelöl wirken, so bildet sich zwar auch Chlorbenzoyl, daneben aber noch andere Körper, deren Einzeldarstellung einstweilen nicht verfolgt wurde. Unterwirft man das Product der fractionirten Destillation, so lässt sich zwischen 210—220 eine relativ ansehnliche Fraction gewinnen. Innerhalb dieser Temperaturgränzen scheint aber auch der Siedepunkt des Para-Chlorbenzoë-Aldehyds zu liegen. Die Analyse des zwischen 210—220 siedenden Products deutete auf ein Gemenge von C_7H_6O und C_7H_5ClO. Dasselbe wurde durch Chromsäure oxydirt, wobei man ein Säuregemenge erhielt, das ziemlich viel Benzoësäure enthielt. Die rohe Säure wurde mit viel Wasser der Destillation unterworfen, wobei Benzoësäure sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigte. Die in der Retorte zurückgebliebene Säure wurde aus Wasser umkrystallisirt und bestand dann aus völlig reiner *Para-Chlorbenzoësäure.* Die erhaltene Säure besass die Löslichkeit, den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der letzteren.

0,130 Grm. gaben 0,118 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	22,7	22,5

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass bei geeigneter Behandlung das Chlor wirklich den Wasserstoff des Phenyls im Bittermandelöl vertritt. Möglich ist es, dass sich dabei zunächst nur Chlorbenzoyl bildet und dass aus diesem, bei Gegenwart von Jod, nicht das Chlorid der normalen, sondern das der Para-Chlorbenzoësäure entsteht. Specielle Versuche in dieser Richtung werden darüber entscheiden. Da Bittermandelöl durch directe Reduction aus Benzoësäure gebildet werden kann, so ist im Obigen ein Weg angedeutet, auf welchem man nicht nur die Reihe der normalen Substitutionsproducte der Benzoësäure erhalten kann, sondern auch die der sogenannten *Para*-Reihe.

Schliesslich wollen wir bemerken, dass auch das *nitrirte Benzylchlorid* $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit Bleinitrat gekocht viel Chlorblei ausscheidet. Es wird dabei offenbar ein mit dem gewöhnlichen Nitro-Bittermandelöl isomerer Körper entstehen müssen, über den wir später hoffen berichten zu können.

XXIV.

Notizen.

1) Neue Derivate des Thiosinnamins.

In einer dritten von Maly der Wiener Akademie übersandten Abhandlung wird nach Besprechung der Einwirkung von Brom und Jod auf *Phenylthiosinnamin* gezeigt, dass dieses sich zu 1 Mol. Cyan addirt, und dieses Cyanid unter dem Einflusse von Wärme und verdünnter Säure sich analog dem früher beschriebenen phenylfreien Thiosinnamindicyanür umsetzt, in *Oxalylphenylthiosinnamin* (= Oxalylphenylallylsulfocarbamid) und Ammoniumsulfat:

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ CS \\ C_3H_5 . C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2.(CN)_2 + SH_2O_4 + 2H_2O = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ CS \\ C_3H_5 . C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix} (NH_4)_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Das Oxalylphenylthiosinnamin ist ein schöner in zolllangen haarfeinen citronengelben Nadeln oder in daraus bestehenden Büscheln krystallisirender Körper, der getrocknet aussieht wie rohe Seide.

Durch Silbernitrat lässt sich aus dem Körper der Schwefel entfernen und man erhält in schneeweissen seideglänzenden Nadeln krystallisirend das *Oxalylallylphenylcarbamid:*

$$\left.\begin{array}{r} \mathrm{C_2O_2} \\ \mathrm{CS} \\ \mathrm{C_3H_5 \,.\, C_6H_5} \end{array}\right\} \mathrm{N_2} + \mathrm{Ag_2O} = \left.\begin{array}{r} \mathrm{C_2O_2} \\ \mathrm{CO} \\ \mathrm{C_3H_5 \,.\, C_6H_5} \end{array}\right\} \mathrm{N_2} + \mathrm{Ag_2S}.$$

Die Constitution beider Verbindungen beleuchtet wieder am besten die Einwirkung von Baryumhydroxyd, unter dessen Einflusse Baryumoxalat sich bildet und Phenylthiosinnamin (resp. Phenylallylharnstoff). Es entsteht dabei keine Spur eines Nebenproducts:

$$\left.\begin{array}{r} \mathrm{C_2O_2} \\ \mathrm{CS} \\ \mathrm{C_3H_5 \,.\, C_6H_5} \end{array}\right\} \mathrm{N_2} + \left.\begin{array}{c} \mathrm{Ba} \\ \mathrm{H_2} \end{array}\right\} \mathrm{O_2} = \left.\begin{array}{r} \mathrm{H_2} \\ \mathrm{CS} \\ \mathrm{C_3H_5 \,.\, C_6H_5} \end{array}\right\} \mathrm{N_2} + \left.\begin{array}{c} \mathrm{Ba} \\ \mathrm{C_2O_2} \end{array}\right\} \mathrm{O_2}.$$

Auf dieselbe Weise wie das Oxalylphenylthiosinnamin werde auch das homologe und ähnlich krystallisirende *Oxalyltolylthiosinnamin* dargestellt. Es bildet lange, schmale und platte Nadeln von schön goldgelber Farbe und grosser Zartheit, die aus der Flüssigkeit genommen zu einem glänzenden Filz zusammenfallen.

Das Oxalylphenylthiosinnamin, die entsprechende schwefelfreie Verbindung und das Oxalyltolylthiosinnamin sind die ersten Harnstoffe, welche gar keinen typischen Wasserstoff mehr, sondern an Stelle sämmtlicher H_6 des secundären Ammoniaks Radicale enthalten.

---

2) Ueber den Einfluss der Kalidüngung auf Zuckerrüben

sind von W. L. Clasen Versuche angestellt worden. Das Gesammtresultat eines Düngungsversuchs, der sich über 15 Parcellen erstreckte, gab das natürlich vor der Hand nur für das benutzte bestimmte Feld giltige Resultat: dass die Rübendüngung mit niedrigprocentigem Kalisalz, d. h. mit solchem, dessen Kali nicht oder nicht alles an Schwefelsäure

gebunden ist und dessen Hauptmasse aus Kochsalz mit bedeutender Menge Chlormagnesium besteht, wenigstens als Frühjahrsdüngung entschieden zu verwerfen ist, indem nicht nur der Zuckergehalt nicht erhöht, sondern sogar mit steigender Düngung vermindert, dagegen das Nichtzuckerverhältniss vergrössert wird, während andererseits der Erndteertrag der mit Kalisalz gedüngten Felder den der ungedüngten nicht übersteigt.

---

3) Eine Isomerie der Cyanäther

hat A. Gautier entdeckt (Compt. rend. t. 65, p. 468).

Der Vf. fand, dass Cyanäthyl, welches man durch Einwirkung von Cyansilber auf Jodäthyl erhält, nicht mit dem identisch ist, welches man aus Cyankalium und ätherschwefelsaurem Kali erhält. Das erstere siedet bei 82°, besitzt einen unangenehmen Geruch und verbindet sich in der Kälte augenblicklich mit Salzsäure unter Erwärmung wie Ammoniak; das zweite siedet bei 98°, besitzt im reinen Zustande einen ätherischen, keineswegs unangenehmen Geruch. Um sich mit Wasserstoffsäuren zu verbinden, bedarf es einige Zeit. Der Vf. vermuthet, dass die von Hofmann vor Kurzem erhaltenen Homologen der Cyanwasserstoffsäure, obgleich auf anderem Wege erhalten, identisch mit den von ihm gefundenen seien. Bis jetzt hat der Vf. nur das neue Cyanäthyl und Cyanmethyl erhalten können. Es sind ölige Körper, leichter als Wasser und wenig in demselben löslich. Sie sind im höchsten Grade giftig, ihr Geruch ist knoblauchartig. Das neue Cyanmethyl siedet bei 55°, das Cyanäthyl bei 79°. Die isomeren Körper des Acetonitril und des Propionnitril sieden bei 79 und 97,5°.

---

4) Ueber die aus den Aldehyden sich bildenden Monamine.

H. Schiff (Compt. rend. t. 65, p. 320) untersuchte die Einwirkung von Ammoniak auf Acetaldehyd, bei welcher je nach den Umständen verschiedene Producte sich bilden. Wird Aldehyd mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol zusammengebracht, so bildet sich nach längerer Zeit

eine bräunliche Flüssigkeit. Dieselbe giebt beim Destilliren zwischen 60 und 70° Ammoniak, neben einer sehr flüchtigen Basis von dem Geruche des zersetzten Coniin, welche sich in Wasser löst und die Zusammensetzung C_6H_9N oder C_6H_7N (Picolin) besitzt. Der Destillationsrückstand besteht aus einer harzigen Masse, welche nach dem Reinigen ein gelbes Pulver darstellt, das ausgezeichnete basische Eigenschaften besitzt. Es verbindet sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und giebt ein krystallisirtes Chlorplatinsalz. In vollkommen reinem Zustande konnte es nicht erhalten werden, da es sich bei Gegenwart von Wasser und mit Säuren sehr leicht zersetzt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{12}N,2HCl + H_2O = NH_4Cl + C_6H_{11}NO,HCl.$$

Die neue aus der salzsauren Verbindung abgeschiedene Basis ist eine amorphe Substanz, löslich in Wasser, von dunkelgelber Farbe. Diese Basis lässt sich nach ihren Reactionen mit Säuren und Phosphorchlorid und nach der Zusammensetzung ihrer Salze nicht als ein Ammoniumhydrat betrachten. Sie verhält sich wie ein tertiäres Ammonium und bildet sich in der That, wenn man eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak mit Aldehyd mischt und einer Temperatur von 50—60° aussetzt. Wird Aldehyd mit alkoholischem Ammoniak bei 100° behandelt, so bilden sich zwei andere Basen, $C_{10}H_{15}NO$ und $C_8H_{13}NO$, welche der Basis $C_6H_{11}NO$ sehr ähnlich sind und ohne Zweifel eine analoge Zusammensetzung besitzen.

Bei der Einwirkung von gesättigtem Schwefelammonium auf Acrylaldehyd und Oenanthaldehyd erhielt der Vf. die dem Thialdin (aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff entsprechenden Basen: $C_9H_{13}NS_2$, das Acrothialdin und $C_{21}H_{43}NS_2$, das Oenanthothialdin. Das Acetthialdin und Acrothialdin sind krystallisirbare Körper; das Oenanthothialdin ist eine Flüssigkeit von 0,896 spec. Gew. bei 24°. Dieselbe lässt sich ohne Zersetzung nicht destilliren und bildet ein schwefelsaures und salzsaures Salz. Beide sind gut krystallisirt.

5) Ueber den Caprylalkohol aus Ricinusöl.

Die bis auf den heutigen Tag gebliebene Unentschiedenheit über die Natur des Alkohols, welcher bei der Destillation der Ricinusölseife mit Alkalien entsteht, glaubt Schorlemmer durch neue Versuche beseitigt zu haben (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 102, p. 376).

Der Vf. ist zu dem Resultat gekommen, dass Kolbe's Ansicht die richtige sei. Der Alkohol gehört zur Kategorie der sogenannten secundären oder Isoalkohole und ist Isooctylalkohol, $Є_8H_{18}Θ$, oder Methylhexylcarbinol, $Є\begin{cases}ЄH_3\\Є_6H_{13}\\H\\ΘH\end{cases}$. Dafür bringt der Vf. folgende Gründe vor.

Der durch Destillation über Kalihydrat gereinigte und durch Fractionirung aus dem Producte unter 200° gewonnene Alkohol hatte den corrigirten Siedepunkt von 181° C. Auch die niedriger siedenden Antheile enthalten nicht, wie Chapmann angiebt, Heptylalkohol, sondern sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen, z. B. Octylen, mit Isooctylalkohol, wovon man sich durch Behandlung mit Jod und Phosphor überzeugen kann. Durch mässige Oxydation mit Schwefelsäure und Kalibichromat geht der Alkohol in ein Gemisch von einer Säure und einem leichten Oel über. Letzteres verbindet sich mit Natronbisulfit und hat daraus wieder abgeschieden den Siedepunkt von 170—172° und den Geruch des Methylönanthols. Die Säure, mit Natron abgesättigt und aus dem trocknen Salz durch Schwefelsäure abgeschieden, hat die Eigenschaften der Capronsäure und deren Siedepunkt 198 bis 200° (verificirt durch Analyse des Silbersalzes, $Є_6H_{11}AgΘ_2$, des Barytsalzes, $Є_6H_{11}BaΘ_2$, und den Siedepunkt des Aethyläthers 160—162°).

Neben Capronsäure hatte sich reichlich Essigsäure gebildet, deren Silbersalz der Vf. analysirte.

Der Isooctylalkohol geht also durch Oxydation zuerst in Methylönanthol über, welches weiterhin in Capronsäure und Essigsäure zerfällt.

Da die Capronsäure aus den Fetten und aus dem Amylcyanid mit der obigen identisch zu sein scheint, so nimmt der Vf. nach dem Vorgang Erlenmeyer's in ihr und in dem Isooctylalkohol eine den Amylverbindungen analoge Structur an. Dasselbe gilt für den aus dem Isooctyljodür mittelst Zink und Salzsäure bereiteten Kohlenwasserstoff, C_8H_{18} (spec. Gew. 0,7083, Siedepunkt 124°) und für den von Riche durch Destillation der Sebacinsäure mit Baryt gewonnenen C_8H_{18} (Siedepunkt 123—125°, spec. Gew. 0,7083).

6) Neue Derivate des Acetons.

Zufällig gelangte Simpson zur Kenntniss nachstehend beschriebener Verbindungen (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 102, p. 364), von denen er nur vorläufige Notizen giebt.

Wenn in reines abgekühltes Aceton trockner Chlorwasserstoff geleitet wird, die Lösung 10—12 Tage stehen bleibt und dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen wird, so erhält man ein Oel, welches mit Cyankalium und Alkohol digerirt einen weissen Niederschlag abscheidet. Dieser ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol ein wenig löslich und krystallisirt daraus in schönen glänzenden Tafeln, die bei etwa 300° sublimiren. Diese Verbindung ist neutral, giebt mit weingeistigem Kali erhitzt kein Ammoniak und wird durch salpetrige Säure in eine Säure verwandelt.

Die von diesem neutralen Körper abfiltrirte alkoholische Lösung, mit Kalistücken erwärmt bis sie kein Ammoniak mehr entwickelt, vom Weingeist durch Destillation befreit, mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, dann mit viel Salzsäure versetzt, liefert nach einigem Stehen eine reichliche Krystallmasse. Wird diese mit kaltem Wasser gewaschen bis Silbernitrat nicht mehr auf das Waschwasser reagirt, aus heissem Alkohol und dann aus siedendem Wasser umkrystallisirt, so scheiden sich glänzende farblose lange Prismen aus. Diese besitzen bei 100° C. getrocknet die Zusammensetzung $C_8H_{13}NO_3$ und die Eigenschaften einer Säure.

Das *Silbersalz* hat die Formel $C_8H_{12}AgO_3$, ist sehr leicht

löslich in Wasser, woraus es in schönen perlglänzenden Tafeln anschiesst, und sehr lichtempfindlich. Bei 100° C. zersetzt es sich nicht.

Das *Natronsalz*, ebenfalls sehr leicht löslich und unkrystallisirbar, wird durch genaue Neutralisirung der Säure mit 1 Aeq. $\dot{N}a\ddot{C}$ erhalten.

Das *Quecksilberoxydsalz*, durch Kochen der Säure mit frisch gefälltem Oxyd bereitet, ist sehr leicht löslich und krystallisirt in perlglänzenden Tafeln.

Die neue Säure treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus, ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser und kaltem Weingeist und spärlich in Aether. Schmelzpunkt 171° C. Sie löst sich reichlich in starker Salzsäure, ohne sich damit zu verbinden. Ihre neutralisirte Lösung fällt nicht Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Chlorbaryum und färbt Eisenchlorid roth. Sie scheint einbasig zu sein.

Um zu erfahren, welcher von den beiden Körpern (Mesityloxyd und Phoron) Anlass gebe zur Bildung der neutralen und sauren Verbindung, behandelte der Vf. jeden für sich mit Chlorwasserstoff und Cyankalium. Das Resultat war, dass das Mesityloxyd die saure, und das Phoron die neutrale Verbindung erzeugte. Die Säure entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O + 2HCl = C_6H_{12}OCl_2 . C_6H_{12}OCl_2 + 2KCy = C_6H_{12}OCy_2 + 2KCl;$$

$$C_6H_{12}OCy_2 + KHO + H_2O = C_8H_{12}KNO_3 + NH_3.$$

7) Zur Kenntniss des Chlorbleis.

In Bezug auf Löslichkeit und Art der Krystallisation hat J. Corter Bell einige Versuche mit folgendem Ergebniss angestellt (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 350).

Die Angabe der Handbücher, dass Chlorblei 135 Th. Wasser zu seiner Lösung bedürfe, hat der Vf. nicht bestätigt gefunden. Es bedarf vielmehr bei + 15,5° C. nur 121 Th.

Bei der Einwirkung ganz reinen Wassers auf reines Chlorblei reagirt das Wasser sofort sauer, es scheint demnach eine Zersetzung des Salzes einzutreten, die besonders

auffallend ist, wenn man das Wasser bis 100° erhitzt. Nach längerem Kochen hat sich dann das Lösungsvermögen dieses Wassers für das Salz vermindert, und dies scheint mit dem Freiwerden von etwas Salzsäure zusammenzuhängen.

Wenn nämlich Chlorblei mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt wird, so löst sich von dem Salz stetig weniger in dem Maasse wie die Salzsäure bis zu einem gewissen Punkt (16 p.C.) zunimmt, bei weiterer Zunahme der Säure tritt wieder vermehrte Löslichkeit ein und diese steigert sich bis auf das 3fache der ursprünglichen. Aus der Tabelle des Vfs. heben wir die vornehmsten Punkte heraus.

Reines Wasser löst vom Chlorblei	0,946 p.C.
„ „ mit 15 p.C. Salzsäure von 1,162 spec. Gew.	0,090 „
„ „ „ 20 „ „ „ „ „ „	0,111 „
„ „ „ 40 „ „ „ „ „ „	0,216 „
„ „ „ 70 „ „ „ „ „ „	0,933 „
„ „ „ 80 „ „ „ „ „ „	1,498 „
„ „ „ 90 „ „ „ „ „ „	2,117 „
„ „ „ 100 „ „ „ „ „ „	2,900 „

Die oft erwähnten nadelförmigen Krystalle des Chlorbleis bilden sich nur unter besonderen Bedingungen, wenn nämlich eine gewisse begrenzte Menge Salzsäure in der Flüssigkeit anwesend ist. Sonst entstehen nur entweder keil- oder pfeilförmige Büschel oder farnkrautartige Gebilde und wenn die Salzsäure zunimmt hexagonale Tafeln.

---

8) Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd unter hohem Druck.

Im Anschluss an frühere Versuche (dies. Journ. **89**, 156) hat Frankland solche angestellt, in denen Wasserstoff und Kohlenoxyd unter einem Druck von successive 20 Atmosphären verbrannt wurden. Es geschah dies in starken Eisengefässen, in die eine dicke Glasplatte behufs Beobachtung der Flamme eingesetzt war. (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 103, p. 419.)

Obwohl die Experimente noch nicht beendet sind, theilt der Vf. doch die bemerkenswerthen Resultate derselben mit. Schon wenn der Druck auf 2 Atmosphären steigt, vermehrt

sich merklich das Licht der im Sauerstoff brennenden Wasserstoffflamme, steigt er aber auf 10 Atmosphären, so ist die 1 Zoll lange Flamme so leuchtend, dass man bei ihr im Abstand von 2 Fuss eine Zeitung lesen kann, ohne einen Reflector hinter derselben. Das Licht dieser Flamme *erscheint im Spectroskop hell und giebt völlig continuirliches Spectrum vom Roth bis Violett.*

Unter demselben Druck ist eine Kohlenoxydflamme viel leuchtender als die des Wasserstoffs, unter 14 Atmosphären ist ihr Spectrum überaus glänzend und völlig continuirlich.

Diese Thatsachen haben den Vf. zu dem Gedanken geführt, dass unsere bisherigen Erklärungsweisen für die Ursache des Leuchtens der Flammen nicht richtig seien. Das Schweben fester Theilchen in einer Flamme kann gemeinhin diese Ursache nicht ausmachen. Denn z. B. die im Sauerstoffgas höchst leuchtende Arsenikflamme kann weder Arsen (welches bei 180° C.) noch arsenige Säure (welche bei 218° flüchtig ist) enthalten, da das Leuchten überhaupt nicht unter 500° C. beginnt. Aehnliches gilt für die Flamme des Schwefelkohlenstoffs und selbst für die des brennenden Phosphors, da die wasserfreie Phosphorsäure schon bei Rothgluth flüchtig ist. Für den aus brennendem Leuchtgas und Kerzen sich absetzenden Russ ist es schon nachgewiesen, dass er Wasserstoff in innigster Verbindung mit Kohlenstoff enthält.

Der Vf. ist daher der Ansicht, dass die bei gewöhnlichem Luftdruck hell leuchtenden Flammen ihr Licht durch Strahlung von durchsichtigen, aber sehr dichten Gasen aussenden, ähnlich, wie es in den anfangs erwähnten Versuchen mit Wasserstoff und Kohlenoxyd unter höherem Druck geschieht. Das hohe specifische Gewicht der Gase thut dasselbe, wie der hohe atmosphärische Druck bei specifisch leichten Gasen.

Ist es nun wahr, dass dichte Gase mehr Licht aussenden beim Glühen als dünne, so muss der elektrische Funke beim Durchgang durch verschiedene Gase Lichterscheinungen hervorbringen, die mit dem specifischen Gewicht des Gases wechseln; und so ist es in der That. Während das Licht im Wasserstoff sehr schwach, im Sauerstoff schon beträchtlich ist, zeigt es sich im Chlor und wasserfreier Schwefelsäure

sehr intensiv, und noch mehr, wenn durch schwefligsaures Gas unter 3—4 Atmosphären Inductionsfunken gehen. Auch Luft zeigt eine wesentliche Leuchtzunahme in solchem Fall, wenn sie unter 3—4 Atmosphären Druck steht, und verliert dieselbe, sobald man den Druck wieder herabsetzt.

---

9) Ueber Nitroglykose.

Die Nitrirung des Traubenzuckers geht nach C. Lea nicht so leicht vor sich als die der Cellulose (Sill. Amer. Journ. [2] **45**, No. 135, p. 381) und sie gelingt gar nicht mit Salpeter und Schwefelsäure.

Am besten ist es, möglichst starke Schwefelsäure und Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. zu mischen und in das kalte Gemenge den Zucker als Pulver einzurühren. Sobald das Nitroproduct in Form einer weichen Masse sich ausscheidet, entfernt man diese mittelst eines Spatels und knetet sie mit Wasser durch. Die Befreiung von anhängender Säure gelingt so schwer, dass der Vf. es fürs beste hält, das Product in Aetherweingeist zu lösen und in viel Wasser zu giessen.

Nitroglykose ist bald teigig, weich, bald hart krystallinisch und geht leicht aus einem Zustand in den andern über. Man bewahrt sie am besten unter Wasser auf, worin sie gar nicht löslich ist. Sehr leicht löst sie sich in Aether-Weingeist, womit sie einen dicken Syrup giebt. Ihre explosiven Eigenschaften sind unbedeutend. Gut trocken verbrennt sie mit schwachem Aufflackern.

Die Beobachtung Monckhover's, dass die alkoholische Lösung der Nitroglykose an einem warmen Orte sich zersetzt, konnte der Vf. nicht bestätigen.

---

10) Analyse des Cornwallits.

Dieses Mineral, welches nach der einzig vorhandenen Analyse Lerch's aus $\dot{C}u_5\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s + 5\dot{H}$ besteht, ist neuerdings von A. H. Church mit etwas abweichendem Ergebniss untersucht worden (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 276).

Die Ueberzeugung von der Identität seines Minerals mit dem von Lerch untersuchten, findet der Vf., abgesehen von

dem Fundorte, darin, dass beide als kennzeichnende Begleiter Olivenit führten. Das spec. Gew. war 4,17 (Lerch 4,166). Farbe reich spangrün bis schwärzlich grün. Härte = 4,5. Bruch muschlig. Gestalt traubig und perlartige durchscheinende Kügelchen.

Die Bestimmung des Kupfers geschah mittels Brown's voluminometrischer Methode.

Das Mittel aus 9 Analysen, in denen 3mal die Arsensäure, 1mal die Phosphorsäure und 1mal das Wasser bestimmt wurden, ergab:

		Ber.
Kupferoxyd	59,95	58,33
Arsensäure	30,47	33,75
Phosphorsäure	2,71	—
Wasser	8,23	7,92

entsprechend der Formel

$$\dot{\mathrm{Cu}}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}} + 3\dot{\mathrm{H}} \text{ oder } \dot{\mathrm{Cu}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}} + 2\dot{\mathrm{Cu}}\dot{\mathrm{H}} + \dot{\mathrm{H}}.$$

Er enthält also 1 At. Wasser mehr als der Erinit.

---

11) Kaliumeisencyanür und Chloressigäther.

Die Einwirkung dieser beiden Substanzen auf einander versuchte O. Loew, um zu erforschen, ob das Radical Ferrocyan in die organische Verbindung übertragbar sei.

Das Resultat des Versuchs war dieses: aus der alkoholischen Lösung des Aethers, der mit gepulvertem Blutlaugensalz digerirt wurde, schied sich allmählich Chlorkalium nebst etwas blauer Substanz aus. Das Filtrat davon mit Kalilauge gekocht, gab Ammoniak ab und enthielt Malonsäure. Es war der Process also ebenso verlaufen, als wenn man statt des Blutlaugensalzes blos Cyankalium angewendet hätte, d. h. das Ferrocyan nahm an der Reaction keinen Theil.

(Sill. Amer. Journ. No. 135, p. 383.)

XXV.

Methode zur Titrirung des Kupfers.

Von

Alwin Rümpler.

Setzt man zu einem Kupferoxydsalze in Lösung Jodkalium, so bildet sich bekanntlich nicht Kupferjodid, sondern unlösliches Kupferjodür und freies Jod. Es geschieht dies genau in der Weise, dass 2 Aeq. Jodkalium und 2 Aeq. Kupfersalz 1 Aeq. Jod frei machen. Hierauf habe ich eine Titrirmethode für Kupfer gegründet, die sich mir als sehr scharf und leicht ausführbar erwiesen hat. Die nicht zu saure Kupferlösung wird mit einigen Grm. Jodkalium versetzt, so dass sich das frei gewordene Jod vollständig löst. Zu dieser Jodlösung setzt man nun aus einer Bürette unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung derselben, darauf fügt man etwas dünnen Stärkekleister zu und titrirt mit Kupferlösung zurück, bis die blaue Färbung der Jodstärke erscheint. Das niedergefallene Kupferjodür ist vollkommen unschädlich. Die (Zehntel) unterschwefligsaure Natronlösung stellt man auf die bekannte Weise dar, so dass 1 C.C. derselben $^1/_{10000}$ des Atomgewichts des Jods (also 0,0127 Grm.) entspricht. Die Zehntel-Kupferlösung stellt man dar, indem man 24,94 Grm. ($^2/_{10}$ des Atomgewichts in Grm.) chemisch reinen, gut krystallisirten Kupfervitriols in 1 Liter Wasser löst und die Lösung dann gegen das unterschwefligsaure Natron, mittelst Jodkalium und Kleister, corrigirt.

Da durch 2 Aeq. Kupferoxydsalz 1 Aeq. Jod frei gemacht wird ($2CuO,SO_3 + 2KJ = Cu_2J + 2KO,SO_3 + J$), so würde das Liter der Kupferlösung $^1/_{10}$ Aeq. Jod frei machen, also 1 C.C. $^1/_{10000}$ Aeq. = 0,0127 Grm.; 1 C.C. der Kupferlösung entspricht also genau 1 C.C. unterschwefligsaurer Natronlösung; bei der Rücktitrirung sind also die C.C. des Kupfers nur von denen des Natrons abzuziehen. Hat man nun nach Abzug der C.C. der Kupferlösung n C.C. verbraucht, so entsprechen diese n 0,0127 Grm. Jod, oder n 0,02494 Grm.

Kupfervitriol, oder n 0,00794 Grm. Kupferoxyd, oder n 0,00634 Grm. metallisches Kupfer.

Bei der beschriebenen Methode hat man auf verschiedenes zu achten, wenn dieselbe genau sein soll. Hat man zur Auflösung einer Kupferverbindung chlorhaltige Flüssigkeiten, z. B. Königswasser verwendet, so muss man alles Chlor sorgfältig entfernen, ebenso salpetrige Säure, da diese Jod frei machen würden. Man darf aber dabei auch nicht zu stark abdampfen, damit kein Chlor, welches mit dem Kupfer verbunden ist, fortgeht. Am besten ist es, wenn man das Kupfer als schwefelsaures Salz in Lösung hat. Eisenoxydsalze dürfen ebenfalls nicht mit in Lösung sein, da dieselben wie Kupferoxydsalze mit Jodkalium Jod frei machen. Hat man daher Kupfererze, wie Kupferkies, Kupferschiefer etc. zu untersuchen, so muss man das Eisen vor der Titrirung beseitigen, indem man die Lösung beider Metalle in viel Ammoniak tröpfelt, das Eisenoxyd decantirt oder abfiltrirt und schliesslich das Ammoniak mit Schwefelsäure neutral macht. Auch Silber wird am besten vor der Titrirung als Chlorsilber abfiltrirt. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen, wo es weniger auf die Zeit ankommt, fällt man das Kupfer am besten mit Schwefelwasserstoff, oxydirt das Schwefelkupfer und titrirt dann die reine Kupferlösung.

Die oben beschriebene Zehntel-Kupferlösung kann man auch als Gegenlösung statt der bisher gebräuchlichen Jodlösung bei gewöhnlichen Jodproben mit Vortheil verwenden, da dieselbe sich nicht so leicht wie letztere beim längeren Gebrauche verändert und man für dieselbe ganz gut Quetschhahnbüretten statt der unbequemen Stopf- und Glashahnbüretten benutzen kann.

Ob sich Eisenoxydsalze ebenso titriren lassen wie Kupferoxydsalze habe ich noch nicht untersucht, es ist dies jedoch sehr wahrscheinlich, da selbst stark erhitzte Eisenoxydsalze mit Jodkalium gemischt die Stärke blau färben.

XXVI.

Ueber den krystallisirten Spessartin von Aschaffenburg und über eine dichte Varietät von Pfitsch.

Von

F. v. Kobell.

Unter den Granaten gehören die Thonmangangranaten oder Spessartine zu den selteneren. Die erste Analyse eines solchen aus dem Granit des Spessarts bei Aschaffenburg ist von Klaproth. Er giebt an:

Braunsteinkalk . . .	35,00
Eisenkalk	14,00
Kieselerde	35,00
Alaunerde	14,25
	98,25

Da damals keine Methode kekannt war, die Oxyde des Eisens und Mangans scharf zu scheiden, so habe ich die Analyse wiederholt.

Der Spessartin von Aschaffenburg kam früher zum Theil in zollgrossen Krystallen vor, $\infty O \cdot 2O2$. Die Farbe ist röthlichbraun, das spec. Gew. = 4,17. Vor dem Löthrohr schmilzt er ruhig = 3 zu einem schwarzen glänzenden nichtmagnetischen Glase und ertheilt dem Boraxglase anfangs nur Eisenfarbe, erst bei längerem Blasen und gehörigem Zusatz erhält man ein mangangefärbtes Glas. Vor dem Schmelzen wird er von Salzsäure nur wenig angegriffen; nach dem Schmelzen gelatinirt er. Mit concentrirter Phosphorsäure erhält man keine gefärbte Lösung, auf Zusatz von Salpetersäure aber nimmt sie beim Umrühren eine violette Farbe an. Bei der Analyse wurde die Probe mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen, die mit Salpetersäure versetzte, salzsaure Lösung eingedampft, nach Abscheidung der Kieselerde mit doppelt kohlensaurem Natron neutralisirt und filtrirt a. Aus dem eingeengten Filtrat wurde das Mangan durch unterchlorigsaures Natron gefällt. Vom Präcipitat a wurden Eisenoxyd und Thonerde wie gewöhnlich durch Kalilauge geschieden.

Das Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Kalk gefällt; die Lösung enthielt etwas Mangan, welches bestimmt wurde. Das zuerst erhaltene Manganoxyd erwies sich, ebenso untersucht, eisenfrei. Einen kleinen Theil des Eisens als Oxyd angenommen, gab die Analyse:

Kieselerde . . .	38,70	20,63	
Thonerde . . .	18,50	8,66	9,12
Eisenoxyd . . .	1,53	0,46	
Manganoxydul . .	27,40	6,17	9,13
Eisenoxydul . .	13,32	2,96	
	99,45		

Die Formel ist

$$\left.\begin{matrix} {}^2/_3\dot{M}n_3 \\ {}^1/_3\dot{F}e_3 \end{matrix}\right\} \ddot{S}i + \ddot{\bar{A}}l\ddot{S}i.$$

Der Ueberschuss an Kieselerde ist wohl von einer kleinen Beimengung von Quarz herrührend.

Zunächst stehen ein Granat von Haddam in Connecticut a nach der Analyse von Mallet und ein Granat von Broddbo bei Fahlun b nach der Analyse von d'Ohsson.

	a.	b.	
Kieselerde	34,96	39,00	
Thonerde	19,72	14,30	
Eisenoxyd	—	6,00	
Eisenoxydul . . .	17,04	10,05	
Manganoxydul . . .	27,36	27,90	
Kalk	0,20	1,00	Zinnsäure
	99,28	98,25	

Als einen Spessartin habe ich auch ein dichtes Mineral von Pfitsch erkannt, welches ich vor mehreren Jahren mit der Bezeichnung „Granatoid" erhalten habe.

Es kommt in derben Massen von flachmuschligem Bruche vor; die Farbe ist fleischroth ins bräunliche, es ist an den Kanten durchscheinend, schwach wachsglänzend; das spec. Gew. = 4,3.

Vor dem Löthrohr verhält es sich wie der Spessartin von Aschaffenburg, färbt aber das Boraxglas schneller und stärker von Mangan; auf nassem Wege verhält es sich ebenfalls jenem gleich und gelatinirt nach dem Schmelzen. Die Analyse gab:

Kieselerde . . .	37,50	19,99	
Thonerde . . .	18,90	8,84	9,45
Eisenoxyd . . .	2,03	0,61	
Manganoxydul .	34,00	7,66	
Eisenoxydul . .	6,37	1,41	9,64
Kalkerde . . .	2,00	0,57	
	100,80		

Dieser Granat kommt der Normalmischung eines Spessartin = $\dot{Mn}_3\dddot{Si} + \ddot{Al}\dddot{Si}$ von allen bekannten Mangangranaten am nächsten. Von ähnlicher Mischung sind, ein Granat von Haddam in Connecticut a nach der Analyse von Rammelsberg und ein Granat aus Nordamerika nach der Analyse von Seybert b.

	a.	b.
Kieselerde . . .	36,16	35,83
Thonerde	19,76	18,06
Eisenoxyd . . .	—	3,67
Eisenoxydul . . .	11,10	11,62
Manganoxydul . .	32,18	30,96
Kalk	0,58	—
Magnesia	0,22	—
	100,00	100,14

XXVII.

Ueber einen Almandin aus Nord-Columbien.

Von

F. v. Kobell.

In der Herzoglich Leuchtenberg'schen Sammlung finden sich schöne lose Krystalle, ∞O, $2O2$, eines Granats von der Mündung des Flusses Stachin in Nord-Columbien, welche meines Wissens bisher nirgends erwähnt wurden.

Diese Krystalle sind von einer tief colombinrothen Farbe, in dünnen Stücken hell blutroth und durchscheinend, ihr spec. Gew. ist 4,1. Vor dem Löthrohr ruhig zu einem graulichen Glase schmelzend, welches kaum merklich auf die Magnetnadel wirkt. Mit Borax erhält man ein nur von Eisen gefärbtes Glas.

Mit Phosphorsäure bis zum Rauchen der Säure einge-

kocht giebt das Pulver eine gelbliche Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salpetersäure unter starker Entwickelung salpetrigsauren Gases eine violettrothe gelatinöse Masse bildet.

Die Analyse wurde wie die vorhergehenden ausgeführt, das Mangan durch unterchlorigsaures Natron und dann der Kalk mit kleesaurem Ammoniak und die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak gefällt. Die Analyse gab:

Kieselerde	40,6	21,65	
Thonerde	18,5	8,66	9,92
Eisenoxyd	4,2	1,26	
Eisenoxydul	17,1	3,80	9,73
Manganoxydul	12,5	2,81	
Magnesia	5,4	2,81	
Kalk	1,1	0,31	
	99,4		

Dieser Granat ist daher ein Mittelglied zwischen Almandin und Spessartin.

XXVIII.

Mittheilungen.

Von

C. F. Schönbein.

I. Ueber das Vorkommen des thätigen Sauerstoffs in organischen Materien.

Ich habe zu zeigen versucht (dies. Journ. **102**, 155), dass auch organische Materien oxydirende Agentien sein können und namentlich das durch (freies oder gebundenes) Ozon gebläuete Guajak, das Chinon und noch andere organische Substanzen Sauerstoff enthalten, welcher auf eine Anzahl oxydirbarer Körper: Zink, schweflige Säure, Eisenoxydsalze, Brasilin, Hämatoxylin, Pyrogallussäure u. s. w. sich überführen lässt.

Da nun das Vorkommen thätigen Sauerstoffs in organischen Materien eine physiologische Wichtigkeit und namentlich zu der thierischen Respiration nahe Bezüge zu haben scheint, so dürfte die Angabe einiger diesen Gegenstand be-

treffenden Thatsachen für den physiologischen Chemiker nicht ohne Interesse sein.

In einer vor mehreren Jahren von mir veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die katalytische Wirksamkeit organischer Materien u. s. w.", ist auf die beachtenswerthe Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Substanzen verbreitet sind, mit dem Vermögen begabt, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen und dass überdies viele dieser Materien auch noch die Fähigkeit besitzen, dem unthätigen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamkeit zu ertheilen, d. h. ihn zu befähigen, mit Körpern sich zu verbinden, gegen welche derselbe in seinem gewöhnlichen Zustande sich unthätig verhält.

Da der gewöhnliche Sauerstoff keine Wirkung auf das in Weingeist gelöste Guajak hervorbringt, der ozonisirte dagegen auch in seinem gebundenen Zustande (wie z. B. in PbO_2, Mn_2O_7 u. s. w.) mit dem Harz eine tiefblaue Verbindung eingeht, so dient die Guajaktinctur als bequemes Mittel, den chemisch erregenden (ozonisirenden) Einfluss unorganischer und organischer Materien auf den gewöhnlichen Sauerstoff augenfällig zu machen.

In der vorhin erwähnten Abhandlung ist angegeben, dass die frischen Blätter, Stiele und Wurzeln von *Leontodon taraxacum* u. s. w., bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft mit Wasser zusammengestossen, eine die Guajaktinctur sofort tief bläuende Flüssigkeit liefern, zu welchem Versuche am besten die Blätter sich eignen, mit etwa der fünffachen Menge destillirten Wassers einige Minuten lang zusammengestampft. Da die vom Parenchym abfiltrirte lichtgelb gefärbte Flüssigkeit die Guajaktinctur augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen vermag, so zeigt dieses Verhalten allein schon die Anwesenheit merklicher Mengen thätigen Sauerstoffs im Wasser an, auf welche Anwesenheit aber auch noch aus folgenden Thatsachen geschlossen werden kann. Kleine Mengen schwefliger Säure, Eisenvitriollösung, Pyrogallussäure, Brasilin, Hämatoxylin und Anilin heben die Fähigkeit des besagten Wassers, die Guajaktinctur zu bläuen oder irgend eine andere Oxydationswirkung hervorzubringen,

augenblicklich auf, selbstverständlich deshalb, weil die genannten Substanzen ihrer Ozongierigkeit halber der Flüssigkeit den darin enthaltenen beweglichen oder thätigen Sauerstoff sofort entziehen. Es geht dies deutlichst daraus hervor, dass die Versuchsflüssigkeit durch Pyrogallussäure sofort gebräunt, durch Hämatoxylin geröthet und durch Brasilin stark fluorescirend wird, lauter Wirkungen, welche meinen neulichen Mittheilungen gemäss auch durch die Superoxyde des Mangans, Bleis u. s. w., durch Chinon und andere Ozonide hervorgebracht werden.

Wie dies bei der gebläuten Guajaktinctur, der wässrigen Chinonlösung und anderen organischen Materien, welche beweglich thätigen Sauerstoff enthalten, der Fall ist, so verschwindet auch der in dem mit Leontodon u. s. w. behandelten Wasser vorhandene thätige Sauerstoff schon im Laufe weniger Stunden von selbst und zwar unter Bräunung der ursprünglich gelblichen Flüssigkeit, so dass letztere dann die Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen oder irgend eine andere oxydirende Wirkung hervorzubringen vermag, bei welchem Anlass nicht unbemerkt bleiben darf, dass, alles Uebrige sonst gleich, das Verschwinden dieses Sauerstoffs im unmittelbaren Sonnenlicht ungleich rascher als in der Dunkelheit erfolgt. Bei einem Versuche dieser Art bläute die nur zehn Minuten lang von der Sonne beschienene Flüssigkeit die Harzlösung nicht mehr, während ein im Dunkeln gehaltener Theil der gleichen Flüssigkeit die Tinctur nach drei Stunden noch augenfälligst zu bläuen vermochte. Meinen früheren Mittheilungen gemäss wirkt in gleicher Weise das Sonnenlicht auch auf den in der gebläuten Guajaktinctur, der wässrigen Chinonlösung u. s. w. enthaltenen thätigen Sauerstoff ein, wie sich überhaupt sagen lässt, dass durch das Licht die chemische Thätigkeit jenes Grundstoffs gesteigert werde. Noch viel rascher als das Licht hebt die Wärme das oxydirende Vermögen unserer Flüssigkeit auf, wie man daraus abnehmen kann, dass letztere noch nicht ganz bis zum Sieden erhitzt, die Fähigkeit die Guajaktinctur zu bläuen, nicht mehr zeigt. Eben so rasch bringen schon kleine Mengen sämmtlicher alkalischer Oxyde den thätigen Sauerstoff der Flüssigkeit

zum Verschwinden, welches Verhalten sie gleichfalls mit der gebläuten Guajaktinctur, der wässrigen Chinonlösung u. s. w. gemein hat und darauf beruht, dass diese kräftigen Basen den vorhandenen beweglichen Sauerstoff bestimmen, rasch auf die mit ihm vergesellschafteten organischen Materien oxydirend einzuwirken.

Nicht unerwähnt will ich die Thatsache lassen, dass das Wasserstoffsuperoxyd wie eine reducirende Substanz zu dem mit Leontodon u. s. w. behandelten Wasser sich verhält, d. h. dessen oxydirendes Vermögen ziemlich rasch zerstört, unter noch sichtlicher Entbindung von O, welche Wirkungsweise wenig auffallen kann, da bekannt ist, dass HO_2 einer Reihe ozonidischer Verbindungen: PbO_2, Mn_2O_7 u. s. w. ihren thätigen Sauerstoff zu entziehen vermag, während es selbst zu Wasser reducirt wird. Wendet man bei diesem Versuche keinen Ueberschuss von HO_2 an, so lässt sich bald davon selbst mittelst der empfindlichsten Reagentien keine Spur mehr nachweisen. Ich will noch beifügen, dass, wie das Leontodon, so auch noch eine Unzahl verschiedenartigster Pflanzen sich verhalten, unter welchen viele Syngenesisten ganz besonders sich auszeichnen, wie z. B. *Lactuca sativa*, *Senecio vulgaris* u. s. w.*) Es fragt sich nun, woher der thätige Sauerstoff des mit Leontodon u. s. w. behandelten Wassers stamme. Wäre derselbe schon in der Pflanze vorhanden, so müsste die Guajaktinctur, unter welcher man die Blätter, Stiele, Wurzeln u. s. w. des Leontodon zerquetschte, auch sofort sich bläuen, was in Wirklichkeit nicht geschieht, wie man hiervon durch den Versuch leicht sich überzeugen kann. Wird aber die unter der Harzlösung zerstossene Wurzel u. s. w. in Berührung mit atmosphärischer Luft oder reinem Sauerstoffgas gebracht, so bläut sie sich bald, wie bekanntlich diese Färbung auch eintritt beim Benetzen einer Scheibe der frischen Wurzel des Leontodon und vieler anderen Pflanzen mit Guajaktinctur. Der fragliche thätige Sauerstoff kann daher nur aus der atmosphärischen Luft stammen, aus wel-

*) Auch die getrockneten Blätter des Leontodon u. s. w., mit Wasser zusammengestampft, liefern eine die Guajaktinctur tief bläuende Flüssigkeit.

eber ihn das Wasser während des Zerstampfens der Pflanze aufnimmt. Da aber der atmosphärische Sauerstoff im unthätigen Zustande sich befindet und desshalb reines Wasser, wenn es davon auch noch so viel enthielte, die Guajaktinctur nicht zu bläuen vermöchte, so muss der aufgenommene Sauerstoff durch eine im Leontodon u. s. w. enthaltene Materie erst thätig gemacht werden, mit welcher selbst oder einer andern vorhandenen Substanz er zu einem Ozonid sich vergesellschaftet, von dem derselbe erwähntermaassen auf eine Reihe oxydirbarer Körper sich übertragen lässt.

Die organische Materie des Leontodon u. s. w., welche den atmosphärischen Sauerstoff in den thätigen Zustand versetzt, ist höchst wahrscheinlich die gleiche, der die Fähigkeit zukommt, das Wasserstoffsuperoxyd nach Art des Platins zu zerlegen, von welchem Metalle bekannt ist, dass es neben diesem katalytischen Vermögen auch noch die Fähigkeit besitzt, dem mit ihm in Berührung kommenden gewöhnlichen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamkeit zu verleihen, so dass er z. B. die Guajaktinctur zu bläuen und noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, welche durch den ozonisirten Sauerstoff verursacht werden. Und zwar sind es die folgenden Gründe, welche zu einer solchen Vermuthung führen. Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass alle organischen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, bei Anwesenheit auch verhältnissmässig nur sehr kleiner Mengen von Blausäure diese Wirksamkeit entweder gar nicht mehr oder nur sehr schwach äussern. Blatt, Stiel, Wurzel von Leontodon u. s. w., wenn mit Wasserstoffsuperoxyd übergossen, fangen sofort an, Sauerstoffgas aus der umgebenden Flüssigkeit zu entbinden, welche Gasentwickelung beim Zerquetschen der genannten Pflanzentheile ziemlich lebhaft wird, was nicht geschieht, wenn das angewendete Superoxyd auch nur winzige Mengen von Blausäure enthält. Ebenso verlieren diese Pflanzentheile ihr katalysirendes Vermögen schon dadurch, dass man sie nur kurze Zeit in Blausäuredampf verweilen lässt. Wird in erwähnter Weise die katalytische Wirksamkeit des Blattes u. s. w. gelähmt, so vermag auch das mit ihm behandelte Wasser die Guajak-

tinctur nicht mehr zu bläuen, noch irgend eine der Oxydationswirkungen hervorzubringen, welche der freie ozonisirte Sauerstoff oder die Ozonide verursachen. Selbstverständlich tritt die gleiche Wirkungslosigkeit auch ein, wenn das katalytische Vermögen besagter Pflanzentheile durch andere Mittel, z. B. durch deren Erhitzung unter Wasser aufgehoben wird.

Da nun die Fähigkeit des Leontodon u. s. w. in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser eine die Guajaktinctur bläuende Materie (ein Ozonid) zu erzeugen gleichzeitig mit dem katalytischen Vermögen der Pflanze verschwindet, so darf hieraus wohl geschlossen werden, dass die eine dieser Wirksamkeiten die andere bedinge und beide einer und derselben Substanz zukommen.

Um zu zeigen, wie ausserordentlich empfindlich die katalysirende Materie des Leontodon u. s. w. gegen die Blausäure ist, will ich noch bemerken, dass frische Blätter dieser Pflanze, nur einige Secunden lang in Blausäuredampf gehalten, dadurch ihr Vermögen einbüssen, HO_2 zu zerlegen und damit auch die Fähigkeit, mit atmosphärischem Sauerstoff und Wasser eine die Guajaktinctur bläuende Flüssigkeit zu erzeugen. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass solche Blätter durch Liegenlassen in der freien Luft ihre ursprüngliche katalytische Wirksamkeit wieder erlangen und damit auch die Fähigkeit, den gewöhnlichen Sauerstoff in den thätigen Zustand zu versetzen, welcher Angabe kaum nöthig ist noch die Bemerkung beizufügen, dass das unter diesen Umständen wieder erlangte katalytische Vermögen auf der Verflüchtigung der in die Blätter eingedrungenen Blausäure beruht.

Wenn nun die im Voranstehenden beschriebenen Thatsachen schon an und für sich merkwürdig genug sind, so dürften dieselben auch noch eine physiologische Bedeutung haben und zwar desshalb, weil sie nach meinem Dafürhalten nahe Bezüge zu der immer noch unvollkommen verstandenen Respiration der Thiere zeigen. Dass bei diesem Vorgange die Blutkörperchen eine maassgebende Rolle spielen und sie vorzugsweise es seien, welche den eingeathmeten atmosphä-

rischen Sauerstoff zur chemischen Wirksamkeit im Organismus anregen, lässt sich wohl nicht mehr bezweifeln; von diesen Blutkörperchen wissen wir aber auch, dass sie in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, welche Wirksamkeit sehr innige Beziehungen derselben zum Sauerstoff, d. h. die Fähigkeit beurkundet, zustandsverändernd auf dieses Element einzuwirken in ähnlicher Weise, wie dies das genannte Metall thut.

Nun habe ich aber schon früher gezeigt, dass die katalytische Wirksamkeit der Blutkörperchen schon durch kleine, ihnen beigemischte Mengen von Blausäure beinahe gänzlich aufgehoben wird, ohne dass desshalb jene zerstört oder irgendwie chemisch verändert würden, und es ist von mir an diese Thatsache die Vermuthung geknüpft worden, dass die Giftigkeit der genannten Säure auf der Aufhebung oder vielmehr Lähmung des Vermögens der Blutkörperchen beruhe, den eingeathmeten unthätigen Sauerstoff der Luft chemisch zu erregen, was selbstverständlich die Oxydationsvorgänge im Organismus unterbrechen, d. h. den Erstickungstod des Thiers zur Folge haben müsste.

Aus obigen Angaben ist leicht zu ersehen, dass zwischen dem Verhalten der in dem Leontodon und so vielen anderen Pflanzen enthaltenen sowohl katalysirenden als auch sauerstofferregenden Materien und demjenigen der Blutkörperchen eine grosse Aehnlichkeit besteht. Jene Substanzen mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung gesetzt, führen den letztern sofort in den thätigen Zustand über, so dass er nun befähigt ist, auf eine Anzahl unorganischer und organischer Materien oxydirend einzuwirken, gegen welche derselbe in seiner gewöhnlichen Beschaffenheit gleichgiltig sich verhält. Wir dürfen daher das Wasser, welches bei Anwesenheit der Luft in der oben beschriebenen Weise mit Leontodon u. s. w. behandelt worden, dem Blut vergleichen, welchem atmosphärischer Sauerstoff zugeführt wird. Im ersteren Falle tritt der vom Wasser aufgenommene Sauerstoff unverweilt in den thätigen Zustand und fängt derselbe desshalb auch sofort an, auf vorhandene organische Substanzen oxydirend einzu-

wirken, jedoch so, dass diese Oxydation nur allmählich erfolgt und daher eine merkliche Zeit vergeht, bis aller in der Flüssigkeit vorhandene thätige Sauerstoff verbraucht ist.

Es muss daher auch für die Blutkörperchen möglich sein, den durch sie thätig gemachten Sauerstoff einige Zeit als solchen zu enthalten, desshalb denselben bei der Blutbewegung mit sich fortzuführen und da abzugeben, wo im Organismus ein Oxydationsvorgang stattfinden soll, welches Verhalten übrigens die Möglichkeit nicht ausschlösse, dass sie selbst allmählich durch den gleichen Sauerstoff oxydirt, d. h. zerstört würden. Wenn es nun aber zweifellose Thatsache ist, dass kleinste Mengen von Blausäure die sauerstofferregende Wirksamkeit der in dem Leontodon u. s. w. enthaltenen Materien hemmen und desshalb Oxydationswirkungen verhindern, welche bei Abwesenheit jener Säure stattfinden würden, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn letztere in gleicher Weise auch die ähnliche Wirksamkeit der Blutkörperchen lähmt *). Auf die Frage, wie die Blausäure diesen hemmenden Einfluss ausübe, lässt sich für jetzt nur das mit Sicherheit sagen, dass sie diess nicht durch eine chemische Veränderung der genannten organischen Materien bewirke, wie schon daraus erhellt, dass das Leontodon, die Blutkörperchen u. s. w. nach Entfernung der Blausäure ihre frühere Wirksamkeit wieder erlangen. Wie mir scheint, wird man aber obige Frage auf eine positive Weise so lange nicht beantworten können, als uns die nächste Ursache der verschiedenen Zustände des Sauerstoffs unbekannt ist, wie auch die Natur der chemischen Wirksamkeit ein Räthsel bleibt, welche gewisse unorganische und organische Materien zeigen, ohne dabei selbst eine stoffliche Veränderung zu erleiden, wie uns hiervon das Verhalten des Platins zum Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd ein typisches Beispiel liefert.

Es mag sein, dass die bezeichnete Wirksamkeit auf

*) Auf die Wirksamkeit des Platins, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, scheint die Blausäure keinen merklich hemmenden Einfluss auszuüben, wie daraus abzunehmen ist, dass Platinmohr in HO_2 eingeführt, das merkliche Mengen von HCy enthält, noch eine sehr lebhafte Sauerstoffgasentwickelung verursacht.

gewissen Bewegungszuständen beruht, in welchen die kleinsten Theile der katalysirenden Materien sich befinden und die sie desshalb auch in anderen Körpern verursachen oder auch Bewegungszustände der letzteren aufheben könnten; allein bis jetzt sind diess blosse Muthmaassungen, auf welche noch keine genügende Theorie sich stützen lässt. Wir können daher vorerst wohl nichts anderes thun, als die durch die besagte eigenthümliche Wirksamkeit verursachten Erscheinungen und deren Beziehungen zu einander möglichst vollständig und genau festzustellen, auf welchem Wege es uns vielleicht späterhin gelingen dürfte, tiefer in diese Geheimnisse einzudringen, deren Enthüllung sicherlich nicht fehlen könnte, einen namhaften Fortschritt der Chemie und Physiologie zu begründen.

Ich darf diese Mittheilung nicht schliessen, ohne auf eine früher von mir veröffentlichte Abhandlung: „Ueber das Vorkommen von Nitriten und Nitraten in der Pflanzenwelt", zurückzukommen, um eine dort gemachte Annahme hier zu berichtigen. Aus der Thatsache, dass verschiedene Theile vieler Pflanzen beim Zusammenstossen mit Wasser eine Flüssigkeit liefern, welche den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, habe ich geglaubt, auf die Anwesenheit von Nitriten in solchen Gewächsen schliessen zu dürfen und in der That kommt auch diesen Salzen die erwähnte Reaction in einem solchen Grade zu, dass auf dieselben der besagte Kleister wohl das empfindlichste Reagens sein dürfte. Seither habe ich jedoch einige damals mir noch unbekannte Thatsachen kennen gelernt, welche mich jetzt an der Richtigkeit meiner damaligen Annahme zweifeln lassen müssen.

Zunächst sei bemerkt, dass das mit Leontodon u. s. w. behandelte Wasser die Guajaktinctur und den angesäuerten Jodkaliumkleister anfänglich gleich tief bläut, dasselbe aber, nachdem es aufgehört hat, die erstere Reaction hervorzubringen, auch nicht mehr den besagten Kleister zu bläuen vermag und überhaupt die Abnahme dieser beiden Wirkungen gleichen Schritt hält. Schon dieses Zusammengehen lässt vermuthen, dass die beiden Reactionen von der gleichen Materie herrühren; zu dem kommt aber noch, dass frische Blätter des

Leontodon u. s. w., nur wenige Secunden lang selbst in schwachen Blausäuredampf gehalten und dann mit Wasser zerstampft, eine Flüssigkeit liefern, die eben so wenig den angesäuerten Kleister als die Guajaktinctur zu bläuen vermag, welche erstere Reaction doch eintreten sollte, falls ein fertiges Nitrit in der Pflanze vorhanden wäre.

Kleine Mengen einer Lösung von Eisenoxydulsalz, Pyrogallussäure, Hämatoxylin, Brasilin u. s. w. berauben erwähntermaassen das frische Leontodonwasser seiner Fähigkeit, die Guajaktinctur zu bläuen; das so behandelte Wasser vermag aber auch nicht mehr den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen; welche hemmende Wirkung die genannten Substanzen auf eine Nitritlösung nicht hervorbringen. Wie bereits angegeben, berauben schon kleine Mengen von Alkalien oder kurzes Erhitzen die Versuchsflüssigkeit sofort der Fähigkeit, die Guajaktinctur zu bläuen und auch in diesen Fällen büsst besagte Flüssigkeit das Vermögen ein, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu färben, was bei der Nitrithaltigkeit des Leontodonwassers u. s. w. nicht geschehen könnte. Was jedoch nach meinem Ermessen die Abwesenheit von Nitriten in dem Leontodon und anderen diesem ähnlich sich verhaltenden Pflanzen ausser Zweifel stellt, ist die Thatsache, dass die Blätter des genannten Gewächses u. s. w., unter verdünntem angesäuerten Jodkaliumkleister (also bei ausgeschlossenem atmosphärischen Sauerstoff) zerstampft, den letztern nicht im mindesten bläuen, welche Reaction doch eintreten müsste, wenn auch nur winzige Mengen eines salpetrigsauren Salzes im Leontodon u. s. w. enthalten wären.

Alle die angeführten Thatsachen scheinen mir daher zu der Annahme zu berechtigen, dass die fragliche Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters durch das gleiche oxydirende Agens verursacht werde, welches die Guajaktinctur bläut, nämlich durch thätigen mit einer organischen Materie vergesellschafteten Sauerstoff *).

---

*) Es verdient hier erwähnt zu werden, dass unter dem Berührungseinfluss des Platinmohrs der gewöhnliche Sauerstoff wohl die Guajaktinctur, nicht aber den säurefreien Jodkaliumkleister zu bläuen vermag, welche Färbung jedoch bei Anwesenheit verdünnter Schwefel-

In der zuletzt erwähnten Abhandlung ist angegeben, dass viele Pflanzen erst bei längerem Maceriren mit Wasser dieser Flüssigkeit die Eigenschaft ertheilen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, ohne dass sie aber die Guajaktinctur zu färben vermöchten. Diese Reaction rührt nun wirklich, wie ich diess schon früher bemerkt habe, von Nitriten her, welche unter dem reducirenden Einflusse organischer Materien aus den in solchen Pflanzen enthaltenen Nitraten entstehen, über welche Reduction die nachstehende Mittheilung noch nähere Aufschlüsse geben wird.

II. Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde.

Vor Jahren schon ist von mir die Thatsache ermittelt worden, dass nicht nur die oxydirbaren Metalle: Zink, Kadmium u. s. w., sondern auch viele organische Substanzen die in Wasser gelösten alkalischen und andern Nitrate selbst bei gewöhnlicher Temperatur zunächst in Nitrite überzuführen vermögen. Einige theoretische Gründe liessen mich vermuthen, dass zwischen dem Vermögen organischer Materien, das Wasserstoffsuperoxyd nach Art des Platins zu zerlegen und deren Fähigkeit, die salpetersauren — zu salpetrigsauren Salzen zu reduciren, ein Zusammenhang bestehen dürfte und die im Nachstehenden beschriebenen Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche sollten, wie ich glaube, an einem solchen Zusammenhange kaum zweifeln lassen.

Frische Conferven, wie sie so häufig in stehendem Wasser vorkommen, vermögen das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft zu katalysiren und sie sind es auch, welche nach meinen Beobachtungen die in Wasser gelösten alkalischen Nitrate ziemlich rasch in Nitrite umwandeln, wie daraus erhellt, dass Wasser, welches nur geringe Mengen, z. B. Kalknitrat u. s. w. enthält, den angesäuerten Jodkaliumkleister

säure u. s. w. sofort eintritt, so dass also auch in dieser Hinsicht das genannte Metall wie die im Leontodon u. s. w. enthaltene organische Materie sich verhält.

auf das tiefste zu bläuen wie auch die übrigen Nitritreactionen augenfälligst hervorzubringen vermag, nachdem dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Stunden mit einer hinreichenden Menge frischer Conferven zusammengestanden, welche vorher mittelst destillirten Wassers von anhängenden Unreinigkeiten gereinigt worden. Da bei Anwendung chemisch reinen Wassers unter den erwähnten Umständen die Nitritreactionen nicht eintreten, so beweist dies, dass die Pflanze selbst kein salpetersaures Salz enthält und dass das zum Vorschein kommende Nitrit aus dem dem Wasser beigefügten Nitrat entstanden ist.

Es ist in der voranstehenden Mittheilung angegeben, dass die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure das HO_2 katalysirende Vermögen organischer Materien stark schwäche, von welcher Regel auch die Conferven keine Ausnahme machen. Der Versuch hat nun gezeigt, dass nitrathaltiges Wasser, dem verhältnissmässig nur äusserst wenig Blausäure beigemischt worden, wochenlang mit Conferven zusammenstehen kann, ohne die Fähigkeit zu erlangen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, vorausgesetzt, es werde der Versuch in verschlossenen Gefässen angestellt, d. h. die Verflüchtigung der Blausäure verhindert.

Conferven 10—15 Minuten lang in siedendes Wasser gehalten, katalysiren das Wasserstoffsuperoxyd nur noch schwach, wie sie auch nur sehr langsam reducirend auf die Nitrate einwirken. Nach meinen früheren Versuchen sind in allem Quell-, Fluss- und Seewasser noch nachweisbare, wenn bisweilen auch nur winzige Mengen von Nitraten vorhanden, welche mittelst der von mir zu seiner Zeit angegebenen Methode leicht und rasch sich erkennen lassen. Enthält z. B. Brunnenwasser so viel Nitrat, dass jenes den angesäuerten Jodkaliumkleister tief bläut, nachdem es nur kurze Zeit mit der gehörigen Menge amalgamirter Zinkspähne geschüttelt oder aufgekocht worden, so wird das gleiche Wasser, mit einer gehörigen Menge Conferven nur wenige Stunden in Berührung gesetzt, die Nitritreactionen in augenfälligster Weise hervorbringen. Es lassen sich daher mit Hülfe dieser Pflanzen Spuren eines Nitrats entdecken, wobei jedoch zu beachten ist,

dass man die Conferven nicht zu lange auf das zu prüfende Wasser einwirken lasse, weil dieselben, wie später noch umständlicher bemerkt werden soll, auch die Nitrite ziemlich rasch reduciren unter völliger Zerstörung dieser Salze, in welchem Falle derartiges Wasser trotz seiner ursprünglichen Nitrathaltigkeit den angesäuerten Jodkaliumkleister selbstverständlich nicht mehr bläuen würde.

In meinen Arbeiten über die Veränderungen des normalen Harns des Menschen ist gezeigt worden, dass diese Flüssigkeit, an offener Luft einige Zeit sich selbst überlassen, so nitrithaltig werde, um den angesäuerten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das tiefste bläuen zu können, und dass die Erzeugung des salpetrigsauren Salzes zusammenfalle mit dem Auftreten eines Pilzes, der sowohl HO_2 zu katalysiren als auch die Nitrate in Nitrite überzuführen vermag, welche beide Wirkungen der besagte Pilz bei Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure nicht mehr hervorbringt. Hieraus ist abzunehmen, dass es diese katalysirende Pflanze ist, welche das im Harn enthaltene Nitrat zu Nitrit reducirt, und lässt sich die Thatsache begreifen, dass diese Flüssigkeit bei Gegenwart kleiner Mengen von Blausäure nicht nitrithaltig wird, wie lange man sie auch sich selbst überlassen mag. Ich bewahre solchen Harn schon seit sechs Monaten auf, ohne dass derselbe bis jetzt die geringste Veränderung erlitten hätte. Aehnlich unserm Pilze wirken auch die Conferven auf das im Harn enthaltene Nitrat ein, so dass derselbe frisch gelassen, mit den besagten Pflanzen nur wenige Stunden in Berührung zu stehen braucht, um den erwähnten Kleister augenfälligst bläuen zu können, was bei Anwesenheit von nur wenig Blausäure natürlich ebenfalls nicht mehr geschieht.

Von der gewöhnlichen Bierhefe ist bekannt, dass sie das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft katalysirt, welche Wirksamkeit durch die Blausäure stark gelähmt wird. Der Versuch zeigt nun, dass die Hefe gleich den Conferven und dem Harnpilz auf die gelösten Nitrate reducirend einwirkt, so dass z. B. nitrathaltiges Brunnenwasser oder frischer Harn, nur wenige Stunden lang mit Hefe in Berührung gesetzt, deutlichste Nitritreactionen hervorbringt, was durch die An-

wesenheit einer kleinen Mange von Blausäure gleichfalls verbindert wird.

Schwämme und Pilze überhaupt zerlegen nach meinen Beobachtungen HO_2 sehr lebhaft und alle die von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen dieser Art verhielten sich zu den Nitraten wie Conferven, die Hefe u. s. w., was mehr als nur wahrscheinlich macht, dass alle Pflanzenmaterien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, auch die salpetersauren in salpetrigsaure Salze umwandeln können.

Unter den thierischen Gebilden zeichnen sich bekanntlich die Blutkörperchen ganz besonders durch das Vermögen aus, HO_2 in Sauerstoff und Wasser umzusetzen, und sie sind es auch wieder, welche auf die Nitrite reducirend einwirken, diess aber bei Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure ebenfalls nicht mehr thun. Mit anderen thierischen, das besagte Superoxyd zerlegenden Materien habe ich noch keine Versuche angestellt, es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass sie ähnlich den Blutkörperchen u. s. w. sich verhalten werden. Wie weiter oben im Vorbeigehen bemerkt wurde, üben die Conferven auch auf die gelösten Nitrite einen reducirenden Einfluss aus, wie daraus hervorgeht, dass nitrathaltiges Wasser, durch die Einwirkung der genannten Pflanzen erst nitrithaltig geworden, bei längerer Berührung mit denselben aufhört, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, welche Thatsache nur durch die Annahme einer gänzlichen Zerstörung des anfänglich entstandenen Nitrits sich erklären lässt. Und wie die Conferven verhalten sich auch die Hefe, der Harnpilz, die Blutkörperchen u. s. w., woher gelegentlich bemerkt es kommt, dass Harn, der so nitrithaltig geworden, um den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen, nach einiger Zeit diese Reaction nicht mehr hervorbringt.

Wie nun die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure die Ueberführung der Nitrate in Nitrite hemmt, so verhindert die gleiche Säure auch die Zerstörung der letzteren Salze, wie man daraus abnehmen kann, dass Conferven, Hefe, Blutkörperchen u. s. w. auch noch so lange mit Blausäure- und nitrithaltigem Wasser in Berührung gelassen, demselben die

Fähigkeit nicht entziehen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen.

Einige der oben erwähnten Thatsachen veranlassen mich schliesslich noch ein paar Worte über die Beobachtung zu sagen, gemäss welcher manches Trinkwasser ausser Nitraten auch noch so viel Nitrit enthält, dass dasselbe den angesäuerten Jodkaliumkleister augenfällig zu bläuen vermag. Es hat namentlich Herr Dr. Goppelsröder bei seiner neulichen Untersuchung sämmtlicher Trinkwasser der Stadt Basel gefunden, dass mehrere derselben die erwähnte Nitritreaction zeigen. Woher nun diese Nitrithaltigkeit? Obwohl die salpetrigsauren Salze auch auf synthetischem Wege entstehen können, so bin ich doch der Ansicht, dass die in den besagten Wassern vorkommenden Nitrite durch Reduction von Nitraten gebildet werden. Dass letztere in jedem Wasser in grösserer oder kleinerer Menge sich vorfinden, habe ich bereits erwähnt, und wohl bekannt ist auch, dass an manchen Orten der Boden, durch welchen das Wasser sickert, Conferven und andere Organismen einschliesst. Haben sich nun da oder dort solche Gebilde angehäuft, mit welchen dorthin geflossenes nitrathaltiges Wasser einige Zeit in Berührung zu stehen kommt, so muss dasselbe nitrithaltig werden, wie ja angegebenermaassen eine solche Veränderung des Trinkwassers mittelst Conferven u. s. w. sehr leicht künstlich sich bewerkstelligen lässt. Die Richtigkeit meiner Ansicht über die Entstehungsweise der Nitrite im Trinkwasser vorausgesetzt, so würde aus dem Vorkommen eines solchen Salzes im Trinkwasser der Schluss sich ziehen lassen, dass letzteres mit Organismen dieser oder jener Art einige Zeit in Berührung gestanden habe, und dürfte deshalb diese Nitrithaltigkeit auch noch der Vermuthung Raum geben, dass in solchem Wasser mikroskopische Organismen vorhanden wären. Ich habe nitrathaltiges aber völlig nitritfreies Brunnenwasser mit Conferven, frischen und verfaulten Pilzen nur wenige Minuten lang zusammengerührt und dann durch ein Filtrum gehen lassen. Die durchgelaufene Flüssigkeit vermochte noch in sichtlicher Weise das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren und nach mehrtägigem Stehen auch den angesäuerten Kleister deut-

liebst zu bläuen. Hieraus erhellt, dass das filtrirte Wasser immer noch eine die Nitrate reducirende Materie enthalten habe, wie auch die oben erwähnten Thatsachen es wahrscheinlich machen, dass diese Materie die gleiche gewesen sei, welche dem Wasser eine katalysirende Wirksamkeit ertheilt, zu welcher Vermuthung man um so eher berechtigt sein dürfte, als das besagte Wasser durch kleine Mengen beigefügter Blausäure oder durch Aufkochen die Fähigkeit verliert, HO_2 zu katalysiren oder nitrithaltig zu werden.

Da in neuester Zeit die Aufmerksamkeit ganz besonders auf die Beschaffenheit des Trinkwassers grösserer Städte gelenkt worden, und man geneigt ist, dieselbe mit dem Gesundheitszustande der Menschen in Verbindung zu bringen, so dürften die in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Thatsachen wohl auch einige Beachtung verdienen. Ich enthalte mich geflissentlichst der Aeusserung irgend einer Meinung über den Einfluss, welchen Wasser von dieser oder jener Beschaffenheit auf die Gesundheit der davon geniessenden Personen ausüben möchte: es ist diess die Sache der Physiologen und Aerzte; doch aber dürfte anzunehmen sein, dass nitrat- oder nitrithaltiges Wasser als solches nicht nachtheilig auf die Gesundheit einwirke schon in Betracht der an und für sich kleinen Mengen dieser Salze, welche selbst in einem daran verhältnissmässig reichen Trinkwasser sich vorfinden. Sollte aber die Nitrithaltigkeit auf Organismen hinweisen, mit welchen solches Wasser in Berührung gekommen, und wäre es möglich oder sogar wahrscheinlich, dass dieselben, durch dieses Wasser in den Körper eingeführt, hier fermentartig wirken und eigenthümlich chemisch-physiologische Veränderungen in dem mit ihnen in Berührung kommenden organischen Material verursachen, so gewänne das Vorkommen von Nitriten allerdings eine nicht kleine mittelbare Bedeutung. Ein solches Vorkommen könnte möglicher Weise zur Entdeckung einer Krankheitsursache, nämlich zur Auffindung von Organismen führen, welche, wie die Krätzmilbe in der Haut, im Innern des Körpers abnorme Zustände herbeiführen. Bevor jedoch diese Verhältnisse durch zahlreiche und verlässliche Beobachtungen und Versuche zweifellos ermittelt

sind, können die darüber geäusserten Ansichten nicht anders als unsicher und schwankend sein, wesshalb es nöthig ist, über solche Gegenstände sich äusserst behutsam und umsichtig auszusprechen.

III. Ueber einige chemische Eigenschaften der Pflanzensaamen.

Allgemeine Thatsachen haben für die Wissenschaft immer die grosse Bedeutung, dass die Kenntniss derselben zum Verständnisse vieler einzelner Erscheinungen führt, wesshalb auch die nachstehenden Angaben die Beachtung der Pflanzenphysiologen wohl verdienen dürften:

1) Alle Pflanzensaamen enthalten in Wasser lösliche (wenigstens durch das Filtrum gehende) Materien von eiweissartiger Beschaffenheit, welche nach Art des Platins oder der Blutkörperchen das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und Wasser umsetzen *).

2) Die gleichen Materien vermögen die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen, wie dies auch das fein zertheilte Platin und die Blutkörperchen thun.

3) Die bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten wässerigen Auszüge aller Pflanzensaamen nehmen ozonisirten Sauerstoff so auf, dass derselbe darin noch einige Zeit im beweglichen Zustande sich erhält, wesshalb die mit Ozon behandelten Auszüge anfänglich die Guajaktinctur zu bläuen vermögen etc.

4) Den besagten Materien kommt insgesammt das Vermögen zu, schon bei gewöhnlicher Temperatur den gelösten Nitraten Sauerstoff zu entziehen, um sie erst in Nitrite überzuführen und bei längerer Einwirkung auch diese Salze (durch Sauerstoffentziehung) zu zerstören.

5) Die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure hemmt die Fähigkeit dieser Materien, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen und desoxydirend auf die Nitrate und Nitrite einzuwirken.

---

*) Diesen Materien verdanken die Pflanzensaamen die Eigenschaft, selbst in stark mit Wasser verdünntem Wasserstoffsuperoxyd eine ziemlich lebhafte Gasentwickelung zu verursachen.

6) Die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure in den Pflanzensaamen hemmt auch die Keimung derselben.

Was die unter 1 und 2 erwähnten Thatsachen betrifft, so beruhen sie nach meinem Dafürhalten auf Zustandsveränderung, welche die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs unter dem Berührungseinflusse der besagten Pflanzenmaterien erleidet. Nach meinen Erfahrungen kommt nämlich nur dem ozonisirten Sauerstoff (dem gebundenen sowohl als dem freien) die zweifache Eigenschaft zu, mit dem Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasser sich umzusetzen und die Guajaktinctur zu bläuen. HO_2 für sich allein bringt nicht die geringste Wirkung auf die besagte Harzlösung hervor, führt man aber in ein Gemisch beider Flüssigkeiten fein zertheiltes (sauerstofffreies) Platin oder Blutkörperchen oder die in Rede stehenden Saamenauszüge ein, so wird erwähntermaassen dasselbe sofort gebläut, aus welcher Färbung erhellt, dass unter dem Berührungseinflusse sowohl des Metalls als der genannten organischen Materien ein Theil des in HO_2 vorhandenen Sauerstoffs eine dem freien oder gebundenen ($PbO + \Theta$ u. s. w.) Ozon gleiche Wirksamkeit erlangt. Da nun der freie und gebundene ozonisirte Sauerstoff mit HO_2 in HO und O sich umsetzt, so wird hieraus begreiflich, wesshalb die Materien, welche die HO_2-haltige Guajaktinctur bläuen, immer auch das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermögen.

Selbstverständlich findet diese Zustandsveränderung der einen Sauerstoffhälfte von HO_2 nur da statt, wo letzteres in Berührung mit dem Platin oder den ihm ähnlich wirkenden organischen Materien zu stehen kommt; es wird aber der unter diesen Umständen ozonisirte Sauerstoff mit den ihm zunächst gelegenen Theilchen des noch vorhandenen HO_2 sofort in O und Wasser sich umsetzen. Kommt ein neuer Theil des Superoxyds in Berührung mit Platin oder den erwähnten organischen Substanzen, so wird derselbe natürlich in gleicher Weise katalysirt, was bei gehörig langer Einwirkung die gänzliche Zerstörung des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds zur Folge haben muss.

Dieser Auseinandersetzung gemäss wird also in dem

einen der beiden erwähnten Fälle der aus HO_2 stammende ozonisirte Sauerstoff zum Guajak treten, um damit die bekannte blaue Verbindung zu bilden, während derselbe ozonisirte Sauerstoff in dem andern Falle mit einem Theil von HO_2 in Wasser und O sich umsetzt. Vom Platin ist bekannt, dass es auf den freien unthätigen Sauerstoff chemisch erregend einwirkt, woher es kommt, dass derselbe unter dem Einflusse dieses Metalles die Guajaktinctur zu bläuen und noch andere Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, denen gleich, welche nur der ozonisirte Sauerstoff verursachen kann.

Was nun die Substanzen der Pflanzensaamen betrifft, welche HO_2 zu katalysiren und die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen, so finden sich unter denselben wohl auch solche, welchen ähnlich dem Platin das Vermögen zukommt, dem gewöhnlichen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamkeit zu verleihen. Derartige Materien sind z. B. in den Saamen von *Scorzonera hispanica* und *Cynara scolymus* enthalten, von welchen der letztgenannte ganz besonders sich auszeichnet, wie schon daraus sich abnehmen lässt, dass derselbe mit der 6 bis 8fachen Menge Wasser in Berührung mit der atmosphärischen Luft zusammengestossen, eine Flüssigkeit liefert, welche für sich allein die Guajaktinctur wie auch den angesäuerten Jodkaliumkleister sofort auf das tiefste zu bläuen vermag. Dass der die Harzlösung oder den Kleister bläuende thätige Sauerstoff noch nicht in den besagten Saamen enthalten ist, sondern aus der Luft stammt, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass bei Ausschluss der letzteren die erwähnte Bläuung nicht mehr eintritt.

Die in Berührung mit der atmosphärischen Luft gemachten wässerigen Auszüge der meisten von mir untersuchten Pflanzensaamen, obwohl sie alle HO_2 zu katalysiren und die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen, färben die Harzlösung entweder gar nicht oder nur sehr schwach, d. h. verhalten sich in dieser Hinsicht wie die Blutkörperchen, welche zwar HO_2 lebhaft zerlegen und die HO_2-haltige Guajaklösung tief bläuen, ohne aber in Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff die Bläuung der Guajaktinctur bewirken zu können.

Wenn nun den voranstehenden Angaben gemäss auch den das Wasserstoffsuperoxyd katalysirenden Materien der meisten Pflanzensaamen die Fähigkeit abzugehen scheint, nach Art des Platins chemisch erregend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einzuwirken, so ist es für mich doch sehr wahrscheinlich, dass es nur Nebenumstände sind, durch welche die Bläuung der Guajaktinctur verhindert und die sauerstofferregende Wirksamkeit besagter Materien verhüllt wird. Unter diesen Nebenumständen verstehe ich das Vorkommen solcher Substanzen in den besagten Saamen, welche den durch die gleichzeitig vorhandenen katalysirenden Materien erregten Sauerstoff begieriger aufnehmend, als dies das Guajak thut, dadurch die Bläuung des Harzes verhindern. Derartige Substanzen sind z. B. die Gerbsäuren, von welchen schon winzige Mengen das mit dem Saamen von Cynara u. s. w. und Luft zusammengestossene Wasser verhindern, die Guajaktinctur oder den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen. Eine gleich hemmende Wirksamkeit zeigen auch viele Pflanzensaamen, wenn sie mit demjenigen von Cynara u. s. w. und Wasser bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft zusammengestossen werden. Da erwähntermaassen die Blutkörperchen den besprochenen Pflanzenmaterien gleichen und von jenen angenommen werden darf, dass vorzugsweise die es seien, welche den von den Thieren eingeathmeten atmosphärischen Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit anregen, so dürfte wohl die Annahme zulässig sein, dass auch alle in den verschiedenen Pflanzenformen vorkommenden das Wasserstoffsuperoxyd katalysirenden Materien die gleiche Wirkung auf den unthätigen Sauerstoff hervorbringen, ob dieselben in Berührung mit atmosphärischer Luft die Guajaktinctur bläuen oder nicht.

Bekanntlich beruht die Keimung der Pflanzensaamen in chemischer Hinsicht zunächst auf der Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs und der damit verknüpften Kohlensäurebildung, so dass man sagen darf, im ersten Stadium ihrer Entwickelung gleiche die Pflanze einem athmenden Thiere. Es kann aber wohl kaum zweifelhaft sein, dass bei der Keimung der unthätige atmosphärische Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit in ähnlicher Weise angeregt werde, wie dies bei

der Respiration der Thiere geschieht. Wie nun bei dem letzteren Vorgange die Blutkörperchen die Rolle eines Sauerstofferregens spielen, so bei der Keimung der Pflanzensaamen die darin enthaltenen das Wasserstoffsuperoxyd katalysirenden und die HO_2-haltige Guajaktinctur bläuenden Materien; und wie schon durch kleine Mengen von Blausäure die auf den Sauerstoff sich beziehende Wirksamkeit der Blutkörperchen gehemmt und dadurch der Tod eines Thiers herbeigeführt wird, so verhindert auch die gleiche Säure das Keimen der Pflanzensaamen. In welcher Weise der reducirende Einfluss, welchen die besprochenen organischen Materien auf die gelösten Nitrate und Nitrite ausüben, mit ihrem katalytischen Vermögen zusammenhänge, weiss ich vorerst noch nicht zu sagen: da jedoch die besagte Wirksamkeit ebenfalls auf den Sauerstoff (enthalten in NO_5 und NO_3) sich bezieht und dieselbe durch das gleiche Agens (die Blausäure) gehemmt wird, welches die besagten organischen Materien verhindert, auf das Wasserstoffsuperoxyd oder die HO_2-haltige Guajaktinctur in der oben erwähnten Weise einzuwirken, so lässt sich kaum daran zweifeln, dass alle diese auf den freien und gebundenen Sauerstoff sich beziehenden Wirksamkeiten auf einer Steigerung der chemischen Thätigkeit dieses Elements beruhen, wenn uns auch einstweilen noch unbekannt bleibt, wie diese Wirkung hervorgebracht wird.

IV. Ueber das empfindlichste Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Wir kennen zwar bereits einige Reagentien auf dieses Superoxyd, deren Empfindlichkeit ausserordentlich gross ist wie z. B. den jodkaliumhaltigen Stärkekleister in Verbindung mit einer Eisenoxydulsalzlösung, mit dessen Hülfe in reinem Wasser noch ein Milliontel HO_2 deutlichst sich nachweisen lässt; man wird aber aus den nachstehenden Angaben ersehen, dass es zu diesem Behufe noch ein anderes Mittel giebt, dessen Empfindlichkeit diejenige des vorhin bezeichneten Reagens bei Weitem übertrifft.

Es ist schon anderwärts bemerkt worden, dass die wäss-

rigen Auszüge sämmtlicher Pflanzensamen die Eigenschaft haben, die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen, in welcher Beziehung derjenige der gekeimten Gerste sich ganz besonders auszeichnet, wesshalb die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässrigen in der Kälte bereiteten Malzauszug sich anwenden lässt, um in einer Flüssigkeit noch verschwindend kleine Mengen des genannten Superoxyds zu entdecken.

Tröpfelt man in einige Gramme Wasser, das ein Milliontel HO_2 enthält, so viel Guajaklösung, bis die Flüssigkeit milchig geworden, und fügt man nun derselben Malzauszug zu, so bläut sich das Gemisch ziemlich rasch auf das Augenfälligste; ja Wasser, welches nur ein Zehmilliontel HO_2 enthält, verursacht unter den erwähnten Umständen noch eine sichtliche Bläuung, woraus erhellt, dass es wenig andere Stoffe geben dürfte, von denen durch chemische Mittel noch so kleine Mengen nachgewiesen werden können. Leicht begreift sich daher, dass diese so ausserordentliche Empfindlichkeit des Reagens es möglich macht, die Bildung von HO_2 noch da zu erkennen, wo man dieselbe nicht vermuthen sollte.

Wasserfreier Weingeist scheint in der Dunkelheit gegen den gewöhnlichen Sauerstoff vollkommen gleichgültig sich zu verhalten, wie ich aus der Thatsache zu schliessen geneigt bin, dass solcher Alkohol, nachdem er sechs Monate lang im Dunkeln mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden, mittelst meines Reagens geprüft, auch keine Spur von HO_2 enthielt. Zwanzig Gramme dieses Weingeistes in einer halblitergrossen lufthaltigen Flasche in kräftigem Sonnenlichte etwa zehn Minuten lang lebhaft geschüttelt, erwiesen sich schon so HO_2-haltig, dass sie durch Guajaktinctur und Malzauszug deutlichst gebläut wurden, und kaum bedarf es der ausdrücklichen Bemerkung, dass diese Färbung um so tiefer ausfällt, je länger der Weingeist in der angegebenen Weise behandelt worden. Und ebenso versteht es sich von selbst, dass auch unter dem Einfluss des zerstreuten Lichts (obwohl langsamer) diese Bildung von Wasserstoffsuperoxyd stattfindet, woher es kommt, dass Weingeist (auch der wasserhaltige), in lufthaltigen Flaschen einige Zeit im Laboratorium u. s. w. aufbewahrt, durch unser Reagens gebläut wird. Aus

diesen Thatsachen darf daher mit Sicherheit geschlossen werden, dass jeder Weingeist, welcher auch im zerstreuten Lichte nur kurze Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden, nicht mehr ganz rein und je nach Umständen mehr oder weniger HO_2-haltig sei.

Wie nach meinen früheren Angaben das mit Wasser stark verdünnte Wasserstoffsuperoxyd selbst bei 100° concentrirt und theilweise unzersetzt überdestillirt werden kann, so auch der HO_2-haltige Weingeist. Alkohol, der im zerstreuten Lichte durch längere Berührung mit atmosphärischer Luft so HO_2-haltig geworden war, dass er zwar durch die Guajaktinctur und den Malzauszug, nicht aber durch das viel weniger empfindliche Reagens der Chromsäure gebläut wurde, unterwarf ich der Destillation, vom Ganzen Neunzehnttheile überziehend. Das Destillat bläute sich noch deutlich, obwohl schwächer als der nicht destillirte Weingeist, während das rückständige Zehntel diese Reaction sehr stark hervorbrachte und durch SO_3-haltige Chromsäurelösung ziemlich tief lasurblau gefärbt wurde, was die durch Destillation bewirkte Concentration des im Weingeist enthaltenen HO_2 ausser Zweifel stellt.

Da den gemachten Angaben gemäss die Guajaktinctur ein eben so bequemes als empfindliches Mittel ist, das in Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Alkohol u. s. w. entstandene Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, so muss selbstverständlich die zu diesem Zwecke taugliche Harzlösung mit Weingeist bereitet werden, der völlig frei von HO_2 ist. Um sich von dieser Reinheit zu überzeugen, löse man etwa ein Hundertel Guajak in dem zu prüfenden Weingeist und füge der Tinctur nebst Wasser einigen Malzauszug bei, welcher bei völliger Abwesenheit von HO_2 die Harzlösung ungebläut lassen muss. Da der mit beleuchteter Luft in Berührung stehende Weingeist schon für sich allein, noch rascher aber bei seiner Harzhaltigkeit *) HO_2 erzeugt, so erhellt hieraus die Nothwendigkeit, die Guajak-

*) In einer meiner früheren Mittheilungen ist angegeben, dass die Anwesenheit von Harzen, Camphenölen, Kampfer u. s. w. im Weingeiste die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds namhaft beschleunigen

tinctur im Dunkeln aufzubewahren, wenn sie als zuverlässiges Reagens auf HO_2 dienen soll, und räthlich ist, dieselbe vor ihrer Anwendung immer mit Malzauszug auf eine mögliche Verunreinigung mit diesem Superoxyde zu prüfen. Natürlich lässt sich mit Hülfe des in Rede stehenden Reagens zeigen, dass, wie der Weingeist, so auch der Methylalkohol, der gewöhnliche Aether, das Aceton und noch andere organische Flüssigkeiten mit beleuchtetem Sauerstoff HO_2 erzeugen, und ich will nicht unerwähnt lassen, dass die beiden erstgenannten Substanzen diess noch viel schneller thun als der Weingeist.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass manche Metalle, gleichzeitig mit Wasser und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, sofort die Bildung von HO_2 veranlassen und in dieser Hinsicht namentlich das Zink sich auszeichne. Wie empfindlich nun unser Reagens auf das in dieser Weise enstandene Superoxyd ist, mögen nachstehende Angaben zeigen.

Bespritzt man auf einen Trichter gebrachte amalgamirte Zinkspähne mit destillirtem Wasser, so wird die ablaufende Flüssigkeit schon so viel HO_2 enthalten, dass sie beim Zufügen von Guajaktinctur und Malzauszug sich deutlichst bläut, und eine gleich reagirende Flüssigkeit wird enthalten, wenn man die besagten Spähne nur einen Augenblick mit Luft und Wasser zusammenschüttelt, wobei man selbst siedendheisses anwenden kann. Um mit Hülfe unseres Reagens in einfachster Weise die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds zu zeigen, welche bei der in feuchter Luft erfolgenden Oxydation mancher Metalle stattfindet, beobachte man folgendes Verfahren. Man umwickelt ein amalgamirtes und mit Wasser befeuchtetes Zink- oder Kadmiumstäbchen mit guajakhaltigem und Malzauszug benetztem Papierstreifen, unter welchen Umständen da, wo Metall und Papier sich innig berühren, an letzterem sofort ein blauer Flecken entsteht. Man erhält zwar diese Reaction auch mit den nicht amalgamirten Metallen von vollkommen reiner Oberfläche, da aber auf derselben bald eine, wenn auch nur äusserst dünne Oxydhülle sich bildet, so hören sie bald auf wirksam zu sein, während das

amalgamirte Zink u. s. w. länger rein glänzend bleibt und desshalb am geeignetsten ist, die Bildung von HO_2 zu veranlassen.

Wie sich mit dem fraglichen Reagens winzigste Spuren von HO_2 im Wasser entdecken lassen, so auch äusserst kleine Mengen dampfförmigen Wasserstoffsuperoxyds. Ein guajakhaltiger und mit Malzauszug benetzter Papierstreifen in einem Gefässe aufgehangen, dessen Boden mit tausendfach verdünntem Wasserstoffsuperoxyd bedeckt ist, färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten deutlichst blau, welche Färbung natürlich von nichts anderem als von HO_2-Dampf herrühren kann. Dass aus siedendem stark verdünntem Wasserstoffsuperoxyd neben den Wasserdämpfen auch einiges HO_2 dampfförmig weggeht, lässt sich auf die gleiche Weise zeigen, und ebenso, dass der Raum einer lufthaltigen Flasche, deren Boden mit angefeuchteten amalgamirten Zinkspähnen bedeckt ist, nach nicht sehr langer Zeit schon Spuren von HO_2-Dampf enthält. Stellt man den Versuch bei 25—30° an, so wird ein guajakhaltiger und mit Malzauszug benetzter Papierstreifen schon nach 12—15 Minuten deutlichst gebläut sein. Zum Gelingen dieses Versuchs ist jedoch durchaus nothwendig, dass die Metallspähne auch nicht den schwächsten Anflug einer Oxydhülle zeigen. Ist das an einer warmen Stelle stehende Versuchsgefäss etwas hoch und verschlossen, so dass die höheren Wandungen desselben mit Wasser sich beschlagen, so kann mit Hülfe unseres Reagens die HO_2-Haltigkeit dieses aus Dampf entstandenen Wassers leicht so nachgewiesen werden, dass man letzteres von einem Stück Filtrirpapier aufsaugen lässt und mit einigen Tropfen Guajaktinctur und Malzauszugs übergiesst.

Schliesslich muss ich noch daran erinnern, dass auch die Blutkörperchen die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen vermögen; nach meinen Beobachtungen bringen sie jedoch diese Wirkung merklich langsamer als der Malzauszug hervor, wesshalb allein schon der letztere den Vorzug vor den Blutkörperchen verdient. Hierzu kommt aber noch die lichte Färbung des besagten Auszugs, welche eine dadurch verursachte Bläuung der Gujaktinctur noch sicher erkennen lässt,

die durch die tiefere Färbung der Blutkörperchen entweder undeutlich gemacht oder gänzlich verhüllt würde. Man kann deshalb mit Hülfe des Malzauszugs noch viel kleinere Mengen von HO_2 in einer Flüssigkeit und namentlich im Weingeiste nachweisen, als diejenigen sind, welche sich mittelst der Blutkörperchen erkennen lassen.

V. Ueber das Verhalten des Malzauszugs und der Blutkörperchen zu dem in den Camphenen, fetten Oelen u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff.

Nach meinen Versuchen vermögen bekanntlich die bezeichneten Materien unter dem Einflusse des Lichts mit merklichen Mengen Sauerstoff so sich zu beladen, dass derselbe auf eine Reihe anderer Körper überführbar ist, in welcher Hinsicht das Terpentin- und Wachholderbeeröl ganz besonders sich auszeichnen. Wie ich zu seiner Zeit gezeigt habe, ist dieser bewegliche Sauerstoff nicht an Wasser, sondern an das Terpentinöl u. s. w. gebunden.

Von den Blutkörperchen haben meine Versuche dargethan, dass sie den in Rede stehenden Sauerstoff bestimmen zum Guajak zu treten, wie daraus erhellt, dass die geistige Lösung dieses Harzes mit einer sauerstoffhaltigen Materie der bezeichneten Art vermischt, beim Zufügen von Blutkörperchen sofort sich bläut, ein Verhalten, übereinstimmend mit demjenigen, welches die gleichen Körperchen zum beweglichen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds zeigen. Es stand deshalb zu vermuthen, dass auch der Malzauszug die gleiche Wirksamkeit äussern werde, und in wie weit dies der Fall ist, wird man aus den nachstehenden Angaben entnehmen können.

Lässt man einige Tropfen Terpentinöl, das unter dem Einflusse des Lichts längere Zeit in Berührung mit atmosphärischer Luft gestanden, in etwa 4 bis 5 Grm. Guajaktinctur (1 p.C. Harz enthaltend) fallen, so bläut sich beim Zufügen von Malzauszug das Gemisch ziemlich rasch und tief, obwohl nicht so tief wie bei Anwendung von Blutkörperchen, und in ganz ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen

mit beweglichem Sauerstoff beladenen Camphene, wie z. B. das Wachholderöl. Gemäss einer im vorigen Jahre von mir veröffentlichten Arbeit lässt sich von dem mit den Camphenen vergesellschafteten Sauerstoff nur die Hälfte auf gesäuertes Wasser überführen, um damit HO_2 zu bilden, welche Thatsache zeigt, dass die beiden Sauerstoffhälften in verschiedenen Zuständen sich befinden. Zu der gleichen Folgerung führt nun auch das gleichgültige Verhalten des Malzauszugs zu dem in den Camphenen enthaltenen beweglichen Sauerstoffe, welcher sich nicht auf das Wasser übertragen lässt. Terpentinöl, welches 4 p.C. beweglichen Sauerstoff enthielt, wurde so lange mit SO_3-haltigem Wasser geschüttelt, bis in letzterem keine Spur von HO_2 mehr sich entdecken liess, und welches Oel somit noch mit 2 p.C. beweglichem Sauerstoff beladen war, der meinen früheren Mittheilungen gemäss leicht auf die Basis der Eisenoxydulsalze, die schweflige Säure u. s. w. wie auch unter dem Einflusse der Blutkörperchen sofort auf das gelöste Guajak sich überführen lässt. Ein paar Tropfen dieses Oels mit einigen Grammen Guajaktinctur vermischt, bleiben beim Zufügen von Malzauszug völlig ungefärbt, während dagegen die Blutkörperchen unverweilt die tiefste Bläuung verursachen.

Aus den angegebenen Thatsachen geht somit hervor, dass nur derjenige Theil des in dem Terpentinöl u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoffs, welcher auf das gesäuerte Wasser übertragbar ist, von dem Malzauszug zur Verbindung mit dem Guajak bestimmt wird, während dagegen die Blutkörperchen die Ueberführung der beiden Sauerstoffhälften auf das Harz zu bewirken vermögen, woher es eben kommt, dass die mit O-haltigem Terpentinöl vermischte Guajaktinctur durch die Blutkörperchen tiefer als durch den Malzauszug gebläut wird. In der oben angeführten Arbeit ist bemerkt, dass unter dem Einflusse des Lichts auch die fetten Oele Sauerstoff aufnehmen, welcher auf andere oxydirbare Materien und mit Beihülfe der Blutkörperchen auch auf das Guajak sich übertragen lasse, wesshalb ich die alkoholische Lösung dieses Harzes in Verbindung mit den besagten Körperchen als höchst empfindliches Reagens auf den in fetten

Oelen enthaltenen beweglichen Sauerstoff empfohlen habe. Zu gleicher Zeit ist angegeben worden, dass solche Oele ihren beweglichen Sauerstoff nicht an gesäuertes Wasser abtreten, wie lange man sie auch mit letzterem schütteln möge. Ich finde nun, dass die mit solchen O-haltigen Oelen vermischte Guajaktinctur durch Malzauszug nicht im mindesten gebläut wird, während die Blutkörperchen in kurzer Zeit die tiefste Bläuung hervorrufen.

Aus voranstehenden Angaben lässt sich daher abnehmen, dass nur derjenige in organischen Materien vorhandene bewegliche Sauerstoff, welcher mit dem Wasser zu HO_2 sich verbinden lässt, durch den Malzauszug auf das Guajakharz überführbar ist, wobei ich noch bemerken will, dass die etwas concentrirten (in der Kälte bereiteten) wässrigen Auszüge aller bis jetzt von mir untersuchten Pflanzensamen, namentlich der Cerealien, wie derjenige des Malzes sich verhalten, jedoch weniger wirksam als der letztere sind.

Wenn nun vorerst auch die in dieser Mittheilung beschriebenen Thatsachen noch vereinzelt dastehen, d. h. die Einsicht in ihren Zusammenhang mit anderweitigen, namentlich chemisch-physiologischen Erscheinungen uns noch mangelt, so scheinen sie mir doch schon deshalb von einer allgemeinen Bedeutung zu sein, weil alles, was sich auf das Verhalten des Sauerstoffs zu organischen Materien bezieht, ein physiologisches Interesse haben muss. So viel ist jedenfalls gewiss, dass die thatsächlichen Ergebnisse, zu welchen die neueren über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen geführt haben, völlig unerwartet gewesen sind. Die Thatsache allein schon, dass in der gleichen Materie, wie z. B. im Terpentinöl, der Sauerstoff verschiedene Grade der Beweglichkeit und Thätigkeit zeigt, beurkundet deutlich, dass wir noch weit davon entfernt sind, die Vorgänge genau zu kennen, welche bei der Einwirkung dieses Elements auf organische Materien stattfinden und noch ein weites Feld der Forschung auf diesem Gebiete vor uns ausgebreitet liegt.

VI. Ueber das Verhalten der Aldehyde zum gewöhnlichen Sauerstoff.

Auf eine Anzahl von Thatsachen mich stützend, habe ich schon vor Jahren die Ansicht geltend zu machen gesucht, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher der chemischen Verbindung unfähig sei und der Oxydation jeder Materie eine Zustandsveränderung (Activirung) dieses Elements vorausgehen müsse. Dem Anscheine nach oxydirt derselbe zwar viele unorganische und organische Substanzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, in welchem Falle namentlich die Aldehyde sich befinden, welche bekanntlich in Berührung mit atmosphärischer Luft leicht zu Säuren sich oxydiren; aber gerade diese merkwürdige Gruppe organischer Körper ist ganz besonders dazu geeignet, das ihrer Oxydation vorausgehende Thätigwerden (Ozonisation) des gewöhnlichen Sauerstoffs experimentell nachzuweisen, unter welchen Aldehyden selbst wieder der Valerylwasserstoff es ist, an dem der besagte Vorgang am augenfälligsten beobachtet werden kann. Mein Freund, Herr Städeler, hatte die Güte, mir dieses Aldehyd in reinem Zustande zur Verfügung zu stellen und, obwohl die Menge hiervon nicht gross war, so reichte sie doch vollkommen hin, die in nachstehendem beschriebenen Thatsachen auf das sicherste festzustellen.

Bekanntlich wirkt der gewöhnliche Sauerstoff (bei gewöhnlicher Temperatur) nicht im geringsten auf die Indigolösung, das Guajak, Jodkalium, Thalliumoxydul und das schwefelsaure Manganoxydul ein, während das Ozon den Indigo zerstört, das Harz bläut, aus dem Haloidsalze Jod abscheidet, das Thalliumoxydul in das braune Oxyd und die Basis des Sulfats in Mangansuperoxyd überführt, wesshalb die mit den genannten Substanzen behafteten und der Einwirkung des Ozons ausgesetzten Papierstreifen gebleicht oder gefärbt werden und daher als bequeme Reagentien auf den thätigen Sauerstoff dienen können.

Solche Streifen, in einem luft- oder sauerstoffhaltigen Fläschchen von etwa 25 C.C. aufgehangen, in welches man einen oder zwei Tropfen des Valerylaldehyds hat fallen

lassen, bleiben in völliger Dunkelheit so gut als unverändert, ganz anders aber, alles Uebrige sonst gleich, verhält sich die Sache im unmittelbaren Sonnenlichte. Ist dasselbe sehr kräftig, so fängt das feuchte guajak- und stärkehaltige Jodkaliumpapier sofort an sich zu bläuen, bald die tiefste Färbung annehmend, wird das ebenfalls feuchte und mässig stark gebläute Indigopapier in wenigen Minuten gebleicht und in kurzer Zeit auch das Thallium- und Manganpapier deutlichst gebräunt sein, wobei kaum nöthig ist, zu bemerken, dass mit diesen Ozonreactionen auch die Bildung von Baldriansäure Hand in Hand geht, wie dies die Röthung des feuchten Lakmuspapiers beurkundet.

Hat man das flüssige Aldehyd in der Dunkelheit auf längere Zeit mit reinem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft zusammengeschüttelt, so lässt es doch die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister völlig ungefärbt, findet aber das Schütteln in unmittelbarem Sonnenlichte statt, so erlangt dasselbe rasch die Fähigkeit, die beiden genannten Reagentien augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief zu bläuen, was beweist, dass das so behandelte Aldehyd thätigen und noch übertragbaren Sauerstoff enthält. Nach kurzem Stehen in der Dunkelheit bringt jedoch die Flüssigkeit diese oxydirenden Wirkungen nicht mehr hervor, zum Beweise, dass der besagte Sauerstoff eine festere Verbindung eingegangen, d. h. zur Bildung von Baldriansäure gedient hat, wie in der That nun auch das Aldehyd sauer reagirt.

Aus diesen Angaben erhellt, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse des Aldehyds und des Sonnenlichts der gewöhnliche Sauerstoff rasch in den thätigen Zustand versetzt wird, so dass derselbe nicht nur auf das Valeral, sondern auch noch auf andere ihm dargebotene Materien wie der ozonisirte Sauerstoff einwirkt. Und da das unter Lichteinfluss mit gewöhnlichem Sauerstoff geschüttelte flüssige Aldehyd anfänglich noch die Wirkungen des Ozons auf das Guajak u. s. w. hervorbringt, so lässt sich hieraus abnehmen, dass der Sauerstoff nach seiner Activirung nicht sofort mit dem Valeral zu Baldriansäure sich verbindet, sondern anfänglich mit demselben nur locker sich vergesellschaftet, um jedoch bald,

auch bei Abwesenheit von Licht, in einen festen gebundenen Zustand zu treten, d. h. mit dem Aldehyd die Valerylsäure zu bilden.

Wiederholt habe ich die Ansicht ausgesprochen, dass, wo nicht alle, doch sehr viele chemische Verbindungen, namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff mit den übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zu Stande kommen, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende, so auch eine Mitte haben, so dass die vollendete Bildung einer zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schlussscene eines aus mehreren Acten bestehenden chemischen Dramas sei. Beim Zusammentreffen des gewöhnlichen besonnten Sauerstoffs mit dem Valerylaldehyd findet erst die Activirung dieses Elements statt, dann die lockere Vergesellschaftung des veränderten Sauerstoffs mit dem Aldehyd und schliesslich die Umsetzung dieser beiden Materien in Baldriansäure, während die gewöhnliche Vorstellung den Sauerstoff und das Aldehyd so zu sagen Knall und Fall miteinander zu der genannten Säure sich verbinden lässt, ohne irgend welche Zwischenvorgänge anzunehmen. Dass man bisher die letzteren nicht beachtet hat, rührt hauptsächlich von der in vielen Fällen so rasch stattfindenden Aufeinanderfolge der verschiedenen Vorgänge her, welche bei chemischen Verbindungen Platz greifen, so dass nichts zwischen Anfang und Ende derselben zu liegen scheint. Niemand wird aber in Abrede stellen wollen, dass die Kenntniss der angedeuteten Vorgänge zum Ganzen der Wissenschaft eben so gut gehöre, als diejenige der Endergebnisse, welche letzteren freilich ungleich leichter als die ersteren sich ermitteln lassen.

In einer schon vor Jahren von mir über das Bittermandelöl veröffentlichten Arbeit ist gezeigt worden, dass der gewöhnliche Sauerstoff, bevor er dasselbe zu Benzoësäure oxydirt, unter dem Einflusse des Sonnenlichts in den thätigen Zustand trete, wie aus der Thatsache erhellt, dass das besagte Oel nur kurze Zeit mit besonnter Luft geschüttelt die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister zu bläuen wie auch noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, gleich denen, welche das Ozon verursacht. Und ebenso

haben meine in neuester Zeit mit dem Acetylwasserstoff angestellten Versuche zu Ergebnissen geführt, vollkommen übereinstimmend mit denjenigen, welche mit dem Valerylwasserstoff erhalten wurden. Die oben genannten Reagenspapiere in einem Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft und Aldehyddampf aufgefangen, verändern sich in der Dunkelheit nicht, zeigen jedoch im unmittelbaren Sonnenlichte ziemlich rasch die unter den gleichen Umständen mit dem Valeral erhaltenen Reactionen: es wird das Indigopapier gebleicht, das guajak- oder jodkaliumstärkehaltige gebläut, das manganhaltige gebräunt u. s. w. Auch erlangt das flüssige Acetylaldehyd durch kurzes Schütteln mit besonnter Luft die Eigenschaft, die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister auf das tiefste zu bläuen, um dieselbe im Dunkeln nach kurzer Zeit wieder zu verlieren. Und wenn nun obigen Angaben gemäss die drei Aldehyde: der Acetyl-, Valeryl- und der Benzoylwasserstoff unter der gleichzeitigen Mitwirkung des Sonnenlichts den gewöhnlichen Sauerstoff in den thätigen Zustand versetzen, so ist kaum daran zu zweifeln, dass auch die übrigen Aldehyde in ähnlicher Weise sich verhalten werden.

Da die Oxydation der Körper sicherlich der wichtigste aller chemischen Vorgänge ist und deshalb eine möglichst genaue Kenntniss der Umstände und Bedingungen, unter welchen sie stattfindet, eine nicht geringe theoretische Bedeutung hat, so dürfte es belehrend sein, beim Vortrage der Chemie am schicklichen Orte das typische Verhalten des Valerylaldehyds zum beleuchteten gewöhnlichen Sauerstoff durch einen eben so einfachen als lehrreichen Versuch den Zuhörern anschaulich zu machen. Zu diesem Behufe bringe man in eine halblitergrosse sauerstoff- oder lufthaltige Flasche etwa zehn Tropfen des genannten Aldehyds, hänge darin die obengenannten Reagenspapiere auf und lasse auf das Versuchsgefäss kräftiges Sonnenlicht fallen, unter welchen Umständen die oxydirenden Wirkungen des thätig gewordenen Sauerstoffs rasch und in augenfälligster Weise hervorgebracht werden. Der Vergleichung halber führe man dieselben Reagenspapiere in stark (durch Phosphor u. s. w.) ozonisirte Luft

ein, wodurch dieselben gerade so wie durch das besonnte Gemenge von gewöhnlichem Sauerstoff und dem Aldehyddampf verändert werden.

Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass auch noch andere organische Materien in ihrem Verhalten zum beleuchteten Sauerstoff den Aldehyden gleichen; und dass dies mit manchen ätherischen Oelen der Fall sei, haben meine früheren Versuche dargethan. Nicht unwahrscheinlich ist es, dass Vorgänge, ähnlich den oben bezeichneten, auch bei der Verwesung organischer Materien, beim Bleichen vegetabilischer Pigmente u. s. w. stattfinden und bei derartigen Oxydationen das Licht eine wichtige Rolle spielt.

VII. Ueber das Verhalten einiger organischer Materien zum Ozon.

Zu seiner Zeit ist von mir gezeigt und seither auch durch die Versuche anderer Chemiker bestätigt worden, dass die meisten organischen Materien durch den ozonisirten Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und manche derselben, wie z. B. die Gerbsäure, Pyrogallussäure, das Hämatoxylin, Anilin u. s. w. sogar vollständig verbrannt werden. Auch habe ich wiederholt darauf aufmerksam gemacht und in der voranstehenden Mittheilung dargethan, dass manche organische Substanzen thätigen Sauerstoff als solchen enthalten können, welche Thatsache mich vermuthen liess, dass ein solches Verhalten eher Regel als Ausnahme sei, d. h. der aufgenommene thätige Sauerstoff, bevor er wirkliche Oxydationswirkungen auf eine organische Materie hervorbringt, mit derselben je nach ihrer Natur kürzere oder längere Zeit als solcher vergesellschaftet sein und in diesem Zustand auf andere oxydirbare Substanzen übergeführt werden könne.

Da alle Pflanzensaamen albuminose Materien enthalten, gleich dem Platin und den Blutkörperchen mit dem Vermögen begabt, das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen und die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen, Materien also, die eigenthümliche Beziehungen zum Sauerstoffe zeigen, so bestimmte mich dieser Umstand, mit den wässerigen Auszügen einer

Anzahl von Pflanzensaamen einige Versuche über das Verhalten derselben zum ozonisirten Sauerstoff anzustellen, deren Ergebnisse einiges Interesse darbieten und bei welchem Anlass ich bemerken will, dass die besagten Auszüge aus den zerstampften Saamen bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden, wozu sich wieder am besten die Cerealien und vor allen die gekeimte Gerste (geschrotetes Malz) eignen.

Was den bei meinen Versuchen angewendeten thätigen Sauerstoff betrifft, so wurde mit Hülfe des Phosphor in bekannter Weise die atmosphärische Luft einer 6 Liter grossen Flasche so stark ozonisirt, dass ein in dieselbe eingeführter Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers augenblicklich schwarzblau wurde oder ein mit Thalliumoxydullösung getränkter Papierstreifen in wenigen Secunden sich deutlich bräunte, wobei es sich von selbst versteht, dass die so ozonisirte Luft gewaschen war, bevor man sie mit den wässerigen Saamenauszügen in Berührung setzte.

. 20—30 Grm. etwas concentrirten Malzauszugs nur wenige Minuten lang mit der ozonisirten Luft zusammengeschüttelt liefern eine Flüssigkeit, welche für sich allein die Guajaktinctur sofort augenfälligst bläut, in welcher Weise sich auch die Auszüge anderer Saamen verhalten, was beweist, dass sie thätigen Sauerstoff enthalten. Da bei gewöhnlicher Temperatur diese Flüssigkeiten die Harzlösung selbst nach mehrstündigem Stehen noch deutlich, obgleich schwächer als anfänglich, bläuen, so erhellt auch hieraus wieder, dass der ozonisirte Sauerstoff als solcher eine merklich lange Zeit mit organischen Materien vergesellschaftet sein kann, eine Thatsache, die nach meinem Ermessen nicht ohne physiologische Bedeutung ist. Kaum bedarf es noch der ausdrücklichen Bemerkung, dass die besprochenen Auszüge ihr Vermögen, die Guajactinctur zu bläuen, allmählich von selbst verlieren, wie dies in der Regel mit allen im flüssigen Zustande befindlichen organischen Materien der Fall ist, welche ozonisirten Sauerstoff enthalten, und eben so versteht es sich von selbst, dass ozongierige Substanzen, wie z. B. die Gerbsäuren u. s. w. die gleiche Wirkung augenblicklich hervorbringen. Schliesslich erwähne ich noch, dass die wässerigen Lösungen des Ei-

weisses, Caseïns und Leims beim Schütteln mit ozonisirter Luft ebenfalls thätigen Sauerstoff aufnehmen, welcher jedoch nur unter der Mitwirkung des gewöhnlichen Malzauszugs auf die Guajaktinctur sich überführen lässt, wie aus der unter diesen Umständen eintretenden Bläuung dieser Harzlösung erhellt.

VII. Ueber die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers.

Vor vielen Jahren schon ermittelte ich die Thatsache, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers eine Materie zum Vorschein kommt, welche den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen und noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, gleich denen, welche der thätige Sauerstoff verursacht, weshalb ich glaubte hieraus schliessen zu dürfen, dass, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so auch bei derjenigen des Aethers Ozon auftrete. Später fand ich, dass die letztere der langsamen Verbrennung des Phosphors auch darin gleiche, dass dabei Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Nachstehende Angaben über die Ergebnisse einiger neueren Versuche werden meine früheren, den gleichen Gegenstand betreffenden Mittheilungen in etwas vervollständigen.

Lässt man einige Tropfen reinen Aethers in einen halblitergrossen Kolben fallen und führt man nach deren Verdampfung eine mässig stark erhitzte Spirale von etwas dickem Platindraht in das Gefäss ein, um dadurch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes anzufachen, so wird schon nach wenigen Secunden so viel einer ozonhaltigen Materie und von Wasserstoffsuperoxyd sich gebildet haben, dass beide mit Hülfe geeigneter Reagentien augenfälligst sich nachweisen lassen. Zu diesem Behufe hat man nach erfolgter Verbrennung des Aethers den Inhalt des Kolbens mit einigen Grammen Wasser zu schütteln und die erhaltene Flüssigkeit zu halbiren. Fügt man zu der einen Hälfte Jodkaliumkleister, so wird derselbe sofort auf das Tiefste gebläut, welche Reaction durch die ozonhaltige Materie und nicht durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd verursacht wird,

das bekanntlich in sehr verdünntem Zustande für sich allein diese Bläuung entweder gar nicht oder nur höchst langsam hervorbringt. Weiter unten werden noch einige andere Thatsachen angeführt werden, welche nach meinem Dafürhalten das Vorhandensein ozonisirten Sauerstoffs ausser Zweifel stellen. Schüttelt man die andere Hälfte der Versuchsflüssigkeit mit dem gleichen Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen SO_3-haltiger verdünnter Chromsäurelösung zusammen, so erscheint der obenauf schwimmende Aether lasurblau, was die Anwesenheit von HO_2 in der besagten Flüssigkeit auf das Zweifelloseste beurkundet.

Da nach meinen Erfahrungen das Cyanin ein äusserst empfindliches Reagens auf den freien und gebundenen ozonisirten Sauerstoff ist, durch welchen dieser merkwürdige Farbstoff bekanntlich rasch entbläut wird, während gegen denselben das Wasserstoffsuperoxyd gleichgültig sich verhält, so benutzte ich die alkoholische Lösung des Cyanins, um damit die Anwesenheit des Ozons in dem Wasser nachzuweisen, von welchem ich das Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers hatte reichlich aufnehmen lassen.

Bekanntlich entsteht bei dieser Verbrennung einige Ameisen- und Essigsäure, weshalb die Versuchsflüssigkeit das Lakmuspapier merklich stark röthet, und da nach meinen Versuchen alle freien Säuren die Cyaninlösung entbläuen, so neutralisirte ich die besagte Flüssigkeit mittelst Natron auf das Genaueste, ehe ihr Verhalten zum Farbstoff geprüft wurde. Trotz ihrer vollkommenen Neutralität besass sie doch immer noch das Vermögen, für sich allein eine merkliche Menge von Cyaninlösung zu entbläuen und damit eine farblose Flüssigkeit zu bilden, welche durch ozongierige Substanzen (AsO_3,HS, Pyrogallussäure u. s. w.) wieder merklich stark sich bläuen liess und auch anderweitig ganz so sich verhielt, wie das durch Ozon entbläute Cyanin. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die voranstehenden Angaben nur von der frisch bereiteten Versuchsflüssigkeit gelten; denn ist dieselbe nur wenige Stunden alt geworden, so vermag sie für sich allein weder die Cyaninlösung zu entfärben, noch den Jodkaliumkleister zu bläuen. Sie bringt jedoch

unter der Mitwirkung kleiner Mengen verdünnter Eisenvitriollösung beide Reactionen hervor, wie dieselbe auch mit Beihülfe der Blutkörperchen oder des Malzauszugs die Guajaktinctur bläut, Wirkungen, welche von dem in der Versuchsflüssigkeit noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyd herrühren. Aus den erwähnten Thatsachen scheint mir mit Gewissheit hervorzugehen, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers ausser Ameisen- und Essigsäure, Aldehyd und Wasserstoffsuperoxyd auch noch eine unbeständige ozonhaltige Materie gebildet wurde. Noch will ich beifügen, dass die frische Versuchsflüssigkeit in der Siedhitze ihren Ozongehalt beinahe augenblicklich verliert, nicht aber denjenigen an HO_2, wie sich dies aus meinen früheren Angaben über die verhältnissmässig grosse Beständigkeit dieses mit Wasser stark verdünnten Superoxydes leicht begreifen lässt.

Ehe ich meine Vermuthung über die Ursache des erwähnten Verschwindens des Ozons äussere, dürfte es am Orte sein, an meine früheren Mittheilungen zu erinnern, nach welchen beim Zusammentreffen des ölbildenden Gases mit ozonisirtem Sauerstoff eine ozonhaltige Materie entsteht, derjenigen ganz ähnlich, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommt. Lässt man zu möglichst stark ozonisirter Luft so viel ölbildendes Gas treten, bis ein in das Versuchsgefäss eingeführter Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers nicht mehr sofort gebläut wird, so ist der so charakteristische Ozongeruch nicht mehr wahrnehmbar und an dessen Stelle ein widrig stechender getreten ganz ähnlich demjenigen, welcher bei der langsamen Verbrennung des Aethers auftritt. Gleichzeitig erfüllt sich das Gefäss mit einem bläulich weissen Qualm, welcher von zugegossenem Wasser ziemlich rasch aufgenommen wird. Fasste bei meinen Versuchen das ozonhaltige Gefäss 25 Liter und liess man den besagten Qualm von 50 Grm. Wasser aufnehmen, so wurde eine Flüssigkeit erhalten, welche anfänglich nicht im mindesten sauer reagirte, einen beissenden Geruch und Geschmack hatte, den Jodkaliumkleister augenblicklich tief bläute und was ich ganz besonders hervorheben will, eine verhältnissmässig grosse Menge von Cyaninlösung entbläute,

damit eine Flüssigkeit bildend, welche durch ozongierige Materien wieder gebläut wurde und auch in jeder andern Beziehung ganz so sich verhielt, wie die durch freies Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. entfärbte Cyaninlösung. Und ich füge noch bei, dass die in Rede stehende Flüssigkeit dem ozonhaltigen Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers auch noch darin gleicht, dass sie ihre oxydirende Wirksamkeit bei gewöhnlicher Temperatur allmählich und in der Siedhitze beinahe augenblicklich verliert.

Wenn es nun die angeführten Thatsachen wahrscheinlich machen, dass beim Zusammentreffen des ozonisirten Sauerstoffs mit dem Elayl dieselbe Materie entsteht, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers erzeugt wird, so fragt es sich, mit welcher Substanz darin der thätige Sauerstoff vergesellschaftet sei. Für die Beantwortung dieser Frage scheint die von mir schon vor Jahren ermittelte Thatsache einen Anhaltspunkt zu gewähren, dass sowohl das Wasser, welches die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers aufgenommen, als auch dasjenige, welches die aus Aethylen und Ozon gebildete Materie enthält, im frisch bereiteten Zustande mit Jodkalium Aethylenjodür ($C_4H_4J_2$) unter Ausscheidung von einigem Jod erzeugt, welche Thatsache der Vermuthung Raum giebt, dass die beiden fraglichen ozonhaltigen Materien aus ölbildendem Gas und ozonisirtem Sauerstoff zusammengesetzt seien. Die Annahme von Verbindungen, in welchen leicht oxydirbare Materien mit thätigem Sauerstoff als solchem (auf einige Zeit wenigstens) vergesellschaftet sind, kann nicht mehr auffallen, seit wir eine Anzahl derartiger Verbindungen kennen, wie z. B. diejenigen des Guajaks, des Cyanins, mehrere Aldehyde und viele in verschiedenen Pflanzen (z. B. in den Blättern u. s. w. von *Leontodon taraxacum*, *Lactuca* etc.) enthaltenen Materien mit solchem Sauerstoff. Ebenso ist von den Camphenen, vielen anderen ätherischen und fetten Oelen bekannt, dass sie mit Sauerstoff verbunden sein können, welcher in einem noch übertragbaren Zustande sich befindet.

Da man den Aether seinen Elementen nach auch als $C_4H_4 + HO$ betrachten könnte, so lässt es sich wohl denken,

dass unter dem Einflusse der Wärme der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt würde, zum Theil auf C_4H_4 sich zu werfen, um Aethylenozonid zu bilden, zum Theil auf HO, um Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen, wie ja auch bei der langsamen Oxydation des Phosphors, vieler Metalle und organischer Materien der vorhandene gewöhnliche Sauerstoff chemisch erregt wird und zwischen diesen oxydirbaren Substanzen und dem Wasser sich theilt.

So weit meine bisherigen Erfahrungen gehen, giebt es kein organisches Ozonid, welches im gelösten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit unverändert bliebe. Das ozonisirte Guajak und Cyanin z. B. fangen unmittelbar nach ihrer Bildung an, sich chemisch zu verändern und zwar alles Uebrige sonst gleich, im Lichte rascher als in der Dunkelheit, wobei der ursprünglich in der Verbindung enthaltene thätige Sauerstoff verschwindet. Schon längst ist bekannt, dass die durch oxydirende Agentien gebläute Guajaktinctur von selbst sich entfärbt, nach meinen Beobachtungen ungleich schneller im Sonnenlicht als in der Dunkelheit. Bei wiederholter Färbung und Entfärbung der gleichen Harzlösung verliert dieselbe die Fähigkeit, durch thätigen Sauerstoff sich bläuen zu lassen, was beweist, dass dadurch der chemische Bestand des Harzes verändert wird, indem der mit dem Harz anfänglich nur locker vergesellschaftete Sauerstoff innigere Verbindungen eingeht, d. h. wirkliche Oxydationswirkungen hervorbringt. In ähnlicher Weise verhält sich auch die durch Ozon entbläute Cyaninlösung, aus welcher anfänglich der Farbstoff durch ozongierige Substanzen noch unverändert sich abtrennen lässt, die aber bald diese Eigenschaft verliert und zwar im Sonnenlicht ebenfalls rascher als in der Dunkelheit. So umgeändert lässt sich durch kein Mittel mehr Cyanin aus der Lösung abscheiden, wie dieselbe auch keine Oxydationswirkung mehr hervorzubringen vermag, zum Beweis, dass beides, Farbstoff und übertragbarer Sauerstoff, verschwunden sind. Hieraus erhellt somit, dass das ozonhaltige Guajak und Cyanin sehr unbeständige Verbindungen sind und unmittelbar nach ihrer Bildung, je nach Temperatur und Lichtstärke rascher oder langsamer, in anderartige Materien sich

umsetzen. Was nun die wässrige Lösung der bei der langsamen Verbrennung des Aethers oder beim Zusammentreffen des ozonisirten Sauerstoffs mit dem ölbildenden Gas betrifft, so zeigt sie eine Veränderlichkeit, völlig ähnlich dem gelösten ozonisirten Guajak oder Cyanin. Es ist bereits angegeben, dass die wässrige Lösung des Erzeugnisses der Einwirkung des Ozons auf C_4H_4 anfänglich keine Spur von Säure enthält; lässt man aber diese von der Luft völlig abgeschlossene Flüssigkeit sich selbst über, so zeigt sie bald eine saure Reaction, die ihr Maximum erreicht hat, sobald sie keinen thätigen Sauerstoff mehr enthält, d. h. aufhört, den Jodkaliumkleister zu bläuen.

Was die Natur dieser Säure betrifft, so ist aller Grund zu der Annahme vorhanden, dass sie Ameisensäure sei. Wurde eine grössere Menge der besagten schwach sauer gewordenen Flüssigkeit erst mit Natron neutralisirt und dann bis auf einen kleinen Rest eingedampft, so schied letzterer beim Erwärmen mit einiger Silberlösung metallisches Silber aus, wie auch der gleiche Rückstand, mit einiger Schwefelsäure zusammengebracht und erwärmt, eine saure Materie entband, welche die so charakteristischen Eigenschaften der Ameisensäure zeigte. Liess ich das sauer reagirende und durch Natron neutralisirte Wasser, welches die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers aufgenommen hatte und den Jodkaliumkleister für sich allein noch tief zu bläuen vermochte, unter völligem Ausschlusse der atmosphärischen Luft so lange sich selbst über, bis es die letzterwähnte Reaction nicht mehr hervorbringen konnte, so vermochte es wieder das Lakmuspapier deutlich zu röthen, zum Beweise, dass sich unter diesen Umständen eine Säure gebildet. Da schon bei der langsamen Verbrennung des Aethers einige Ameisen- und Essigsäure sich erzeugt, so lässt sich in dem vorliegenden Falle nicht so leicht wie in dem vorigen entscheiden, welcher von beiden Säuren das Wiedersauerwerden der in Rede stehenden Flüssigkeit zuzuschreiben sei. Da sich aber kaum daran zweifeln lässt, das im erstern Falle das Auftreten von Ameisensäure eine Folge der freiwilligen Umsetzung des Aethylenozonids sei und nach obigen Angaben

es so gut als gewiss ist, dass dieses Ozonid auch bei der langsamen Verbrennung des Aethers entstehe, so wird hieraus höchst wahrscheinlich, dass auch die im zweiten Falle sich bildende Säure Ameisensäure sei. So lange wir das Verhältniss nicht kennen, nach welchem der ozonisirte Sauerstoff mit dem ölbildenden Gas zusammentritt, welches aus mancherlei Gründen, namentlich der so grossen Veränderlichkeit dieser Verbindung halber, nicht leicht zu ermitteln sein dürfte, können wir auch nicht einmal vermuthungsweise sagen, welche Materie ausser der Ameisensäure aus der Umsetzung des in Wasser gelösten Aethylenozonids hervorgehen könnte.

In Betracht der Verwickeltheit der chemischen Vorgänge, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers stattfinden, und der so verschiedenartigen dabei zum Vorschein kommenden Verbindungen, von welchen die eine erwähntermaassen unter den Händen sich verändert, scheint mir eine genügende Erklärung dieses Vorgangs mit allen denselben begleitenden Umständen eine der schwierigsten Aufgaben zu sein, welche die Chemie noch zu lösen hat. Um zu diesem Ziele zu gelangen, verdient daher jede Thatsache, welche möglicher Weise auf diesen Gegenstand sich beziehen könnte, die Beachtung des Chemikers, weshalb ich schliesslich noch auf eine Materie aufmerksam machen will, welche sowohl bei der langsamen Verbrennung des Aethers als auch beim Zusammentreffen des Ozons mit dem Aethylen zum Vorschein kommt, und über deren chemische Natur wir bis jetzt noch nichts Sicheres zu sagen wissen. Es ist diejenige Materie, welche so äusserst unangenehm stechend riecht und die Augen treffend, dieselben zum Thränenerguss reizt. Man hat bekanntlich diesen Geruch einer eigenthümlichen Säure, der sogenannten Lampensäure, zugeschrieben, aber Alles, was darüber Daniell und andere angegeben haben, ist ungenügend. Zwar weiss auch ich nicht zu sagen, was die fragliche Materie sei, doch dürften die nachstehenden Angaben darüber beachtenswerth sein.

Wasser, reichlichst mit den Erzeugnissen der langsamen Verbrennung des Aethers beladen und so lange sich selbst überlassen, bis es für sich allein den Jodkaliumkleister nicht

mehr zu bläuen vermochte, wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt und bis zur Trockniss abgedampft. Während der ganzen Dauer dieser Operation zeigten die weggehenden Wasserdämpfe den stechenden Geruch; erhitzte man aber den salzigen Rückstand nur kurze Zeit nahe bis zu seinem Zersetzungspunkt, so liess sich von dem besagten Geruche nichts mehr bemerken, auch dann nicht, wenn man die wässrige Lösung des besagten Rückstandes bis zum Sieden erhitzte. Das so beschaffene Salz mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, liess eine Flüssigkeit überdestilliren, welche den Geruch der Ameisensäure wie auch die reducirenden Eigenschaften derselben zeigte. Bei der Destillation der gleichen neutralisirten Flüssigkeit geht Wasser über, welches nicht sauer reagirt, aber den erwähnten beissenden Geruch und Geschmack zeigt, wie auch die Eigenschaft besitzt, die wässrige Jodstärke zu entbläuen *) und damit erhitzte Silberlösung zu bräunen.

Alle die angeführten Thatsachen lassen daher schliessen, dass die bei der langsamen Verbrennung des Aethers u. s. w. erzeugte stechend riechende Materie eine oxydirbare Substanz sei, welche möglicher Weise ein Umsetzungserzeugniss des Aethylenozonids sein könnte. Da bei der langsamen Verbrennung des Aethers verhältnissmässig nur äusserst kleine Mengen der riechenden Materie gebildet werden, so wären natürlich grössere Quantitäten der Erzeugnisse der besagten Verbrennung erforderlich, um die fragliche Substanz daraus in einer zur chemischen Analyse hinreichenden Menge darzustellen. Wie ich glaube, würde es der Mühe eines Chemikers werth sein, die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers zum Gegenstand einer umfassenden Arbeit zu machen.

*) Hiermit hängt ohne Zweifel die Thatsache zusammen, dass das mit den Erzeugnissen der langsamen Verbrennung des Aethers beladene und längere Zeit sich selbst überlassene Wasser, welches immer noch einiges Wasserstoffsuperoxyd enthält, unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung anfänglich zwar tief gebläut wird, aber rasch wieder von selbst sich entfärbt. Es wird diese Entbläuung durch die in dem besagten Wasser enthaltene riechende und jodbindende Materie bewerkstelligt.

IX. Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Ameisensäure.

Da einer frühern Angabe gemäss der ozonisirte Sauerstoff mit dem ölbildenden Gas Ameisensäure zu erzeugen vermag, und bekanntlich unter der Mitwirkung gelöster Eisenoxydulsalze die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs eine ozonartige Wirksamkeit zeigt, so musste ich es für möglich halten, dass mit Beihülfe der genannten Salze aus HO_2 und C_4H_4 ebenfalls die besagte Säure gebildet werden könnte. Zunächst überzeugte ich mich, dass die beiden letzteren Substanzen für sich allein vollkommen gleichgültig zu einander sich verhalten und in dem Wasserstoffsuperoxyd deshalb keine Spur einer Säure sich nachweisen liess, wie lange es auch mit dem Gas geschüttelt werden mochte. Anders verhält sich die Sache bei Anwesenheit eines Eisenoxydulsalzes. Giesst man in eine mit C_4H_4 gefüllte Flasche erst HO_2, dann ein wenig Eisenvitriollösung, und schüttelt man sofort den Inhalt des Gefässes lebhaft zusammen, so trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes, welches selbstverständlich auf Kosten eines Theils des vorhandenen HO_2 erzeugt wird. Man untersucht nun nach kurzem Schütteln, ob die Flüssigkeit den Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung bläue, in welchem Falle noch unzersetztes Superoxyd vorhanden ist. Es wird deshalb zu der Versuchsflüssigkeit unter Schütteln abermals eine kleine Menge der erwähnten Eisenlösung gefügt, und hat man sich in der vorhin angegebenen Weise überzeugt, dass kein HO_2 mehr vorhanden ist, so wird aus der Flüssigkeit Eisenoxyd und Oxydul mittelst Natrons gefällt, dieselbe filtrirt, bis auf einen verhältnissmässig kleinen Raum abgedampft und, mit einiger Schwefelsäure versetzt, der Destillation unterworfen. Die übergehende Flüssigkeit reagirt deutlichst sauer und nimmt einiges Silberoxyd auf, aus welcher beim Erhitzen das Metall sich abscheidet. Diese Thatsachen scheinen zu der Annahme zu berechtigen, dass bei der gleichzeitigen Einwirkung des

Wasserstoffsuperoxyds und eines Eisenoxydulsalzes auf das Aethylen Ameisensäure gebildet werde. Die Menge der unter diesen Umständen gebildeten Säure ist im Verhältniss zu dem dabei verbrauchten HO_2 allerdings eine sehr kleine, wie dies aber deshalb nicht anders sein kann, weil der Luftigkeit von C_4H_4 halber gleichzeitig davon verhältnissmässig nur sehr wenig in Berührung mit dem flüssigen HO_2 und Eisensalze kommen kann und letzteres die Hälfte des Sauerstoffs aus dem Superoxyde gierigst aufnimmt, weshalb bei weitem der grösste Theil des verwendeten HO_2 zur Oxydation des Eisenoxyduls verbraucht wird.

X. Einige Angaben über das Wasserstoffsuperoxyd.

In einer meiner früheren Arbeiten über dieses Superoxyd ist bemerkt, dass dasselbe, stark mit Wasser verdünnt, durch Abdampfen bei der Siedhitze sich concentriren lasse, welches Verhalten es möglich macht, dasselbe in Wasser von so kleinem HO_2-Gehalt, dass er kaum noch durch die empfindlichsten Reagentien sich erkennen lässt, auch mittelst der minder empfindlichen nachzuweisen.

Bekanntlich findet die Bildung von HO_2 bei der langsamen Oxydation vieler Substanzen, namentlich der oxydirbaren Metalle, z. B. des Zinks, statt. Schüttelt man amalgamirte Spähne dieses Metalls nur wenige Augenblicke mit atmosphärischer Luft und Wasser zusammen, so enthält letzteres wohl schon HO_2, um unter Beihülfe einer Eisenoxydulsalzlösung den Jodkaliumkleister oder unter der Mitwirkung wässerigen Malzauszugs die Guajaktinctur deutlichst zu bläuen, ohne jedoch mit Chromsäure und Aether die bekannte HO_2-Reaction hervorbringen zu können. Wird aber solches Wasser auf einen kleinen Bruchtheil seines ursprünglichen Volumens abgedampft, so vermag es, mit einiger Chromsäurelösung und Aether zusammengeschüttelt, den letzteren augenfälligst zu bläuen und, etwas angesäuert mit einer Permanganatlösung, Bleisuperoxyd u. s. w., eine merklich lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas zu veranlassen. Da die Säuren das Wasserstoffsuperoxyd etwas beständiger machen, so er-

hält man unter sonst gleichen Umständen ein an HO_2 reicheres Wasser, wenn man letzteres vor dem Abdampfen schwach mit SO_3 ansäuert.

Wasser, welches mit langsam verbrennendem Phosphor einige Zeit in Berührung gestanden, enthält bekanntlich ausser PO_3, PO_5 und Spuren von NO_5 auch merkliche Mengen von HO_2, natürlich von letzterem um so mehr, je länger die Berührung mit dem Phosphor gedauert hat. 2 Kilogr. solchen Wassers, welches mit Chromsäure und Aether noch keine HO_2-Reaction hervorbrachte, bis auf 50 Grm. in der Siedhitze eingedampft, färbte mit CrO_3 den Aether auf das tiefste lasurblau und verursachte mit Kalipermanganatlösung unter Entfärbung derselben eine lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas.

Diese Thatsachen liefern einen weiteren Beweis, dass HO_2 keineswegs eine so leicht zersetzbare Verbindung ist, wie dieselbe gewöhnlich dargestellt wird, und eben so erhellt aus dem letzterwähnten Versuche, dass verhältnissmässig grosse Mengen phosphoriger Säuren mit wenig HO_2 stundenlang bis zum Siedepunkt des Wasser erhitzt sein können, ohne dass die sonst doch so leicht oxydirbare Säure das vorhandene Superoxyd zu reduciren vermöchte, welche Thatsache zeigt, dass HO_2 kein so allgemeines und kräftiges oxydirendes Agens ist, als man es irriger Weise immer noch in den chemischen Lehrbüchern zu schildern pflegt.

XXIX.

Beiträge zur Kenntniss des Guanidins.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Sitzungsber. d. Berl. Akad. Juli 1868.)

Vor einiger Zeit habe ich über die Bildung des Guanidins aus dem Aethylorthocarbonat und zumal aus dem Chlorpikrin Mittheilungen gemacht*). Ich hatte damals kaum gehofft,

*) Dies. Journ. 98, 86.

grössere Mengen der gedachten Base auf diesem Wege zu erhalten; bei einer Wiederholung der Versuche hat es sich indessen herausgestellt, dass man sich das Guanidin mit Leichtigkeit aus dem Chlorpikrin verschaffen kann, wenn man diesen Körper mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Das erhaltene Salzgemenge wird mit absolutem Alkohol erschöpft, wobei der grösste Theil des gebildeten Salmiaks zurückbleibt. Wird die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt, so bleibt noch etwas Salmiak zurück, und man hat bereits eine nahezu reine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Guanidin. Will man eine völlig reine Verbindung, so braucht man nur dasselbe Verfahren nochmals zu wiederholen. Es ist mir auf diese Weise gelungen, etwa 500 Grm. des reinen Salzes zu erhalten, welche mir erlaubt hat, eine grössere Reihe von Derivaten dieses merkwürdigen Körpers darzustellen.

Das Guanidin ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher es schönkrystallisirbare Salze erzeugt. Von diesen sollen hier nur einige erwähnt werden, welche für diese Base charakteristisch sind.

Zunächst verdient das in kaltem Wasser schwerlösliche *salpetersaure Guanidin* angeführt zu werden; es fällt als Krystallpulver, wenn concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Salze und Salpeter mit einander vermischt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden grossblätterige Krystalle erhalten, welche ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel

$$CH_6N_4O_3 = CH_5N_3,HNO_3.$$

Versetzt man die Lösung des salpetersauren Guanidins mit Silbernitrat, so entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Salz, eine Verbindung von *Guanidin mit salpetersaurem Silber*, in ihrer Zusammensetzung

$$CH_5N_3,AgNO_3$$

dem vorhergehenden Salze entsprechend.

Ganz besonders charakteristisch noch ist das *Golddoppelsalz des Guanidins*, welches in prachtvollen tiefgelben, oft mehr als 1 Cm. langen Nadeln ausschiesst, wenn man mässig con-

centrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Guanidin mit Goldchlorid vermischt. Ich habe dieses Salz, welches

$$CH_5N_3,HCl,AuCl_3$$

enthält, häufig dargestellt, wenn es sich darum handelte, selbst kleine Mengen von Guanidin in einer Flüssigkeit zu erkennen. Indessen verdient bemerkt zu werden, dass auch andere der Guanidingruppe angehörige oder nahe stehende Basen durch schönkrystallisirte Golddoppelsalze ausgezeichnet sind. Das Kreatin z. B. bildet eine ebenfalls in Nadeln krystallisirende Goldverbindung, welche indessen viel löslicher ist, als das entsprechende Guanidinsalz.

Betrachtungen *), auf die ich hier nicht mehr zurückzukommen brauche, hatten mich schon früher zu der Ansicht geführt, dass die durch die Einwirkung beziehungsweise des Chlorcyans und des Kohlenstofftetrachlorids auf das Anilin entstehenden Basen Melanilin und Carbotriphenyltriamin als phenylirte Guanidine aufzufassen seien.

Guanidin $C \; H_5 \; N_3$,

Melanilin $C \begin{matrix} H_3 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} N_3$,

Carbotriphenyltriamin $C \begin{matrix} H_2 \\ (C_6H_5)_3 \end{matrix} N_3$.

Im Besitze einer grösseren Menge von Guanidin glaubte ich für obige Auffassung eine directe Bethätigung in der Phenilirung dieser Base suchen zu müssen. Ein Weg zur Einführung der Phenylgruppe in das Guanidinmolekül schien in der Verwandlung des Anilinroths in Anilinblau angedeutet. Schon früher hatte ich gezeigt, dass das von den Herren Girard und de Laire entdeckte Anilinblau nichts anderes ist, als triphenylirtes Rosanilin; eine ganz analoge tritoluylirte Verbindung hatte ich bei der Einwirkung von Toluidin auf Rosanilin erhalten; endlich habe ich durch, noch nicht veröffentlichte, Versuche festgestellt, dass die neben dem Anilinblau entstehenden violetten Farbstoffe das monophenylirte und das diphenylirte Rosanilin darstellen. Herr Baeyer hat andererseits darauf hingewiesen, dass diese Phenylirungs-

*) Vergl. loc. cit.

methode keineswegs ausschliesslich auf die Farbammoniake anwendbar ist, insofern sich, wie er gefunden hat, der Harnstoff durch einfache Behandlung mit Anilin ohne Schwierigkeit in diphenilirten Harnstoff verwandeln lässt.

Der Gedanke lag daher nahe, das Anilin auf das Guanidin einwirken zu lassen.

Trocknes chlorwasserstoffsaures Guanidin löst sich mit Leichtigkeit schon beim gelindesten Erwärmen in Anilin auf. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so entwickeln sich Ströme von Ammoniak. Lässt man, sobald die Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse, welcher Wasser chlorwasserstoffsaures Anilin entzieht. Wird der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle Krystallnadeln eines indifferenten, weder in Säuren noch Alkalien löslichen Körpers aus.

Die Analyse dieser Verbindung führte genau zu der Formel:

$$C_{13}H_{13}N = C\begin{matrix} H_3 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} N_3.$$

Dies ist aber die Zusammensetzung des Melanilins, von welchem sich der neue Körper in seinem ganzen Verhalten auf das bestimmteste unterscheidet.

Es findet also hier eine unerwartete Isomerie statt.

Bei der Einwirkung des Toluidins auf das salzsaure Guanidin zeigen sich vollkommen ähnliche Erscheinungen. Auch hier tritt unter Ammoniakentwicklung ein schönkrystallisirter weisser, völlig indifferenter Stoff auf, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich mit derjenigen des Metoluidins identisch ist, während die Eigenschaften beider Körper vollkommen von einander abweichen.

Ich begnüge mich, diese Isomerien angedeutet zu haben, unterlasse aber, da ich die mitgetheilten Beobachtungen weiter zu verfolgen gedenke, schon jetzt irgend welche Betrachtungen über die Natur dieser Isomerie anzustellen.

Angesichts der beschriebenen Ergebnisse mussten für einen Augenblick Zweifel über die Identität der durch die Einwirkung des Anilins auf den Harnstoff entstehenden diphe-

nylirten Verbindung mit dem in anderen Reactionen sich bildenden Diphenylharnstoffe in mir aufsteigen. Vergleichende Versuche haben indessen dargethan, dass die auf den verschiedenen Wegen gewonnenen diphenilirten Harnstoffe vollkommen identisch sind.

XXX.

Neues Verfahren bei Mineralanalysen.

Das bisher übliche Aufschliessen der Mineralien mittelst Fluor in Gestalt von saurem Fluorkalium oder Fluorammonium hat F. W. Clarke (Sillim. Journ. **45**, No. 134, p. 173) ein wenig modificirt und findet diese Abänderung sehr empfehlenswerth.

Er schmilzt das fragliche Mineral, welches zuvor mit 3 Th. Fluornatrium gemischt ist, mit darauf gelegten Stücken von Kalibisulfat in einem gut bedeckten Platintiegel, weil die Reaction starkes Aufschäumen hervorruft. In manchen, aber wenigen Fällen ist ein nachmaliges erneutes Behandeln mit Schwefelsäure erforderlich, wenn man durch Wasser oder Salzsäure eine völlige Lösung erzielen will, und nur in ganz vereinzelten Fällen ist auch dadurch keine gänzliche Löslichkeit herbeizuführen.

Bei solcher Behandlung beobachtete der Vf. folgendes:

Zinnstein gab eine weisse Masse, fast ganz in kaltem Wasser löslich, und das Ungelöste ging durch Salzsäure und nachherigen Zusatz von Wasser in Lösung, woraus durch Kochen die Zinnsäure ausfiel, nachdem zuvor nahezu neutralisirt und das Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoff oder Natronhypersulfit reducirt war. Etwaige Wolfram-, Niob- oder Tantalsäure fallen mit der Zinnsäure.

Wolfram giebt eine blassgelbe, theilweise in Wasser lösliche und nicht ganz in Salzsäure lösliche Masse.

Rutil giebt eine gelblich weisse krystallinische Schmelze, die sich in kaltem Wasser völlig löst und gekocht Titansäure fallen lässt.

Niobit schliesst sich sehr leicht auf, muss aber mit Salzsäure behandelt werden wegen der basischen Eisensulfate und doch bleibt etwas Niobsäure ungelöst. Beim Kochen fällt die Niobsäure aus.

Ilmenit verhält sich wie Rutil, muss aber durch Salzsäure in Lösung gebracht werden, wenn nicht mit Schwefelsäure geschmolzen war.

Chromeisenstein zersetzt sich sehr schnell und die Schmelze löst sich ganz in Salzsäure. Ebenso *Smaragd.*

Eisenglanz, *Limonit* und *Magneteisenstein* verhalten sich ebenso.

Zirkon verhält sich wie Rutil. *Cyanit* löst sich nach zweiter Schmelzung mit Schwefelsäure in kaltem Wasser.

Orthit giebt eine theilweis in Wasser lösliche Masse, die Salzsäure ganz bis auf den Gyps in Lösung bringt.

Quarzsand hinterliess nur eine Kleinigkeit Unlösliches.

Da, wo die Anwesenheit der Thonerde gleichgültig ist, kann man bei obigem Verfahren auch Kryolith statt des Fluornatriums anwenden. Grössere Mengen Fluornatriums bereitet man aus Kryolith, indem derselbe fein gepulvert mit Natronlauge gekocht wird. Es scheidet sich dabei das schwerlösliche Fluornatrium als eine gallertartige Masse aus, die durch Wasser so lange gewaschen wird, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirt (??) und schliesslich durch Lösen in kochendem Wasser und Abdampfen gereinigt wird. [Die letztere Operation scheint für den Zweck, wozu das Salz dient, kaum nöthig. D. Red.]

Die Vorzüge, welche der Vf. seiner abgeänderten Methode beilegt, sind diese:

1) Schnelligkeit. In 3—20 Minuten ausführbar.

2) Anwendbarkeit des gewöhnlichen kleinen Gasbrenners mit Ausnahme beim Zinnstein, wo Gebläsefeuer nöthig ist.

3) Zeitersparniss für die Vorbereitung, insofern kein feines Pulvern des Minerals nöthig ist.

4) Vollständige Aufschliessung und Entfernung der Kieselsäure und da, wo Titrirung mit Chamäleon Platz greifen soll, Anwesenheit von blossen Sulfaten.

Besonders gut eignet sich das Verfahren für technische Analysen des Chromeisensteins, der Eisenerze, Schlacken u. dgl., in denen Eisen volumetrisch bestimmt werden soll.

XXXI.

Mineralanalysen.

F. A. Genth theilt eine Anzahl Analysen über theils bekannte theils neue N.-Amer. Mineralien mit, aus denen wir nachstehenden Auszug entnehmen (Sill. Amer. Journ. [2] **45**, No. 135, p. 305).

Whitneyit von la Lagoona (Sonora), ganz vom Ansehen des Originalspecimens (Michigan) hatte die Zusammensetzung

Kupfer . . .	88,54
Silber	Spur
Arsen	11,46

Tellurmineralien haben sich neuerdings in den pacifischen Staaten in grosser Mannigfaltigkeit gefunden, darunter alle älter bekannten mit Ausnahme des Sylvanits (Schrifterz) und überdies einige neue, vom Vf. zuerst untersuchte. Von den älter bekannten sind

Petzit und *Hessit* (Tellursilber) in Californien beobachtet und zwar auf der Stanislausgrube (Grfsch. Calaveras) und auf der Golden Rule-Grube (Grfsch. Tuolumne). Beide waren unkrystallinisch, muschlig im Bruch, dunkel stahlgrau bis eisenschwarz, metallglänzend, zuweilen pfauenschweiffarbig angelaufen, spröde, weich. Härte = 2,5. Spec. Gew. nach Küstel = 9—9,4. Strich eisenschwarz. Nach Abzug von ein wenig Quarz ergab sich die Zusammensetzung in 100 Th.:

	Stanislausgrube		Küstel	Golden Rule-Grube	
Gold . .	25,55	25,70	24,80	25,60	24,97
Silber .	41,93	42,36	40,60	41,86	40,87
Tellur .	32,52 (Verlust)	31,49 (Verlust)	—	32,68 direct	34,16 (Verlust)

Diese Zusammensetzung entspricht nahezu AuTe + 3AgTe und unterscheidet sich von dem Tellursilber aus Nagyag nur

durch grösseren Goldgehalt. Da aber das Gold als Vertreter des Silbers anzusehen ist, so behält der Vf. für dieses Mineral den Namen Petzit bei, wie für alle diejenigen Varietäten Tellursilber, in denen grössere Mengen Silbers durch Gold vertreten sind.

In der Stanislausgrube findet sich übrigens auch die andere Varietät Tellursilber, welche kein oder nur wenig Gold enthält.

Der *Hessit*, welcher sich durch dunklere Farbe auszeichnet, war so fein durch das Muttergestein zersprengt, dass er nie ganz rein erhalten werden konnte. Fast stets enthielt er andere Telluride und freies Gold beigemengt.

Der *Allait* (Tellurblei) findet sich ebenfalls in der Stanislausgrube und auch in der von Golden Rule. Er unterscheidet sich durch seine zinnweisse Farbe mit grünlich gelbem Stich, ist cubisch spaltbar, sehr metallisch glänzend und läuft bronzegelb an. Härte unter 3. Strich grau.

Die Analyse eines fast reinen Stücks ergab

Blei	60,71
Silber	1,17
Gold	0,26
Tellur	37,31

Diese Zusammensetzung verräth, dass noch 2,2 p.C. Hessit beigemengt sind und in der That geben andere Proben Beimengungen von Hessit zu erkennen, die sich bis auf 70,85 p.C. des letzteren beliefen. Es ist fraglich, ob ein Silbertellurid oder ein Tellurid von Blei und Silber existirt, welches die weisse Farbe und Spaltbarkeit des Allaits besitzt.

Auch regulinisches Tellur scheint den genannten Telluriden beigemengt zu sein, wie sich aus der Analyse einer Probe herausstellte.

Melonit. Dieses neue Mineral kommt gewöhnlich undeutlich körnig und blättrig, bisweilen in sechsseitigen (hexagonalen?) Platten vor. Farbe röthlich weiss, Glanz metallisch, Strich dunkelgrau, leicht braun anlaufend. Im Kolben giebt es ein schmelzbares farbloses Sublimat, auf Kohle brennt es mit blauer Flamme und hinterlässt ausser etwas weissem Beschlag einen graugrünen Rückstand, der mit Soda reducirt

graues magnetisches Pulver von Nickel giebt. In Salpetersäure löst es sich grün und giebt verdampft ein weisses krystallinisches Pulver (tellurige Säure), Ammoniak löst alles blau.

Dieses sehr seltene Mineral war nach Abzug von Quarz und Gold ein Gemenge, bestehend aus:

Silber	4,08
Blei	0,72
Nickel	20,98
Tellur	73,43

4,08 Ag + 2,42 Te = 6,50 reiner Hessit,
0,72 Pb + 0,45 Te = 1,17 Altait,
20,98 Ni + 68,27 Te = 89,25 Melonit,
2,29 freies Tellur.

Die Verbindung von Nickel mit Tellur bekommt die Formel Ni_2Te_3. Es ist eine Spur Kobalt darin. Man könnte auch ein Gemenge von NiTe mit mehr freiem Tellur annehmen, dafür spricht aber nicht die gleichmässig röthlichweisse Farbe des Minerals, die es bis auf die wenigen Partikeln schwarzen Hessits zeigte.

Calaverit, $AuTe_4$, ebenfalls ein neues Mineral, wurde nur einmal zusammen mit Petzit in einer Probe von der Stanislausgrube beobachtet. Es ist derb, bronzegelb, weich, spröde und metallglänzend. Strich gelbgrau. Härte unter 3. Bruch uneben halbmuschlig.

Auf Kohle brennt es mit blaugrüner Farbe und giebt Kugeln sehr hellgelben Goldes. Das anscheinend reine Material ergab die Zusammensetzung:

Gold . . .	40,70	40,92
Silber . . .	3,52	3,08
Tellur . . .	55,89	56,00

Ein Theil des Silbers ist wahrscheinlich als Petzit vorhanden, ein anderer vertritt das Gold in dem Tellurgolde $AuTe_4$.

Unter dem Namen Sylvanit begreift man jetzt gewöhnlich zwei verschiedene Mineralien, nämlich das Schrifterz und das Weisstellur (Gelberz). Die Analysen des Schrifterzes sind in

ihrem Silbergehalt sehr constant, die des Weisstellurs sehr schwankend. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass diese Mineralien Gemenge von gediegenem Antimon, Altait und Hessit mit einem bestimmten Goldtellurid seien, welches aus $AuTe_4$ besteht. Das Gelberz insonderheit scheint nur unreiner Calaverit zu sein. — Die Analysen des Schrifterzes, woraus man die Formel $AgTe_3 + AuTe_3$ abgeleitet hat, stimmt besser mit der Formel $AgTe_4 + AuTe_4$, wenn man die Relation des $Au : Ag = 1 : 0{,}84$ der Rechnung zu Grunde legt.

Die weisse Farbe des Weisstellurs im Verein mit dem höheren Tellurgehalt zeigt, dass es intermediäre Varietäten giebt, in denen mehr oder weniger $AgTe_4$ für das Gold eingetreten ist.

Sylvanit verhält sich zu Calaverit wie Petzit zu Hessit.

Montanit. Dieses neue Mineral findet sich als Oxydationsproduct des Tetradymits von der Goldlocalität Highland (Montana Territ.), woher der Vf. den Namen entlehnt hat. Es ist auch dem Tetradymit von Grfsch. Davidson, N.-C., anhängend, und macht wahrscheinlich das sogenannte gelbe Wismuthoxyd Jackson's von der Grube Whitehall, Va., aus.

Meist erdige Incrustationen bildend, hat es doch bisweilen blättrige Structur, ist also pseudomorph nach Tetradymit. Farbe gelb, grünlich und röthlich weiss. Wachsglänzend. Härte etwa 3. Spröde.

Mit starker Salzsäure giebt es Chlor, in schwacher löst es sich leicht. Aus der Lösung wird durch Schwefelwasserstoff kein Tellur gefällt, sondern Blei, Wismuth und Kupfer. Im Filtrat kann durch Ammoniak, Schwefelammon und nachherigen Zusatz von Salzsäure alles Tellur als TeS_3 gefällt werden.

Die Analyse ergab

	von Montana	von Grfsch. Davidson, N.-C.	
Eisenoxyd	0,56	1,26	0,32
Bleioxyd	0,39	—	—
Wismuthoxyd . . .	66,78	68,78	71,90
Tellursäure . . .	26,83	25,45	23,90
Kupferoxyd . . .	—	1,04	1,08
Wasser	5,94	3,47	2,80

Es ist demnach tellursaures Wismuthoxyd, $BiO_3 . TeO_3$, und enthält entweder 1 HO = 2,71 p.C. oder 2HO = 5,30 p.C.

Tetradymit hat der Vf. von zwei Localitäten analysirt. Der von Montana bildete kleine blei- bis stahlgraue Blätter, mit Montanit (s. oben) untermischt. Der von der Phönixgrube, Grfsch. Caborrus, N.-C., noch kleinere Blätter, eingesprengt in Quarz mit Gold und Schwefelkies.

Die Analysen ergaben

	Montana		Phönix
Quarz	0,78	Kupfer	0,41
Eisenoxyd . . .	0,90	Eisen	0,54
Wismuth	50,43		57,70
Tellur	47,90		36,28
Schwefel	—		5,01

Das Verhältniss von Bi : Te = 1 : 3 stellt den Tetradymit von Montana neben den von Fluvanna, Va., und Fieldsgrube, Georg. Das Verhältniss von S : Te : Bi = 1 : 2,03 : 1 in dem Tetradymit von Phönix führt genau zur Formel $BiS_3 + 2BiTe_3$.

Demnach muss man unter Tetradymit zwei bestimmte Verbindungen verstehen $BiTe_3$ und $BiS_3 + 2BiTe_3$.

Der *Bernhardtit* von Arizona, welcher zusammen mit Kupfer, Rothkupfererz, Kupferglanz, Kupferkies, Malachit, Brochantit und Kupferlasur vorkommt, hatte die Zusammensetzung

		Aequiv.
Kupfer	50,41	8
Eisen	20,44	4
Schwefel . . .	28,96	9

Cosalit, ein neues Mineral, stammte aus der Silbergrube Cosala, Provinz Sinaloa, Mexiko. Es ist eingesprengt in weissen Quarz und zeigte nur an einem Bruchstück krystallinische Gestalt, schlank und längsgestreift. Farbe bleigrau. Glanz metallisch. Bruch uneben. Weich und brüchig. Es kommt mit Kobaltglanz vor. Seine Zusammensetzung war

Blei . . .	37,72	33,99
Silber . . .	2,48	2,81
Wismuth . .	39,06	37,48
Kobalt . .	2,41	4,22
Arsen . . .	3,07	5,37
Schwefel . .	15,59	15,64

Zieht man die Quantitäten Arsen, Schwefel und Kobalt als Kobaltglanz ab, so hinterbleibt

			Ber.
Blei	40,32	38,79	41,65
Silber	2,65	3,21	—
Wismuth	41,76	42,77	42,25
Schwefel	15,27	15,23	16,10

entsprechend der Formel $2Pb(Ag)S + BiS_3$.

Der Cosalit ist also ein Jamesonit, in welchem SbS_3 durch BiS_3 ersetzt ist.

Boulangerit von Nevada, in langen längsgestreiften Nadeln, eingesprengt in Quarz, hatte die Zusammensetzung

Blei	54,82
Silber	Spur
Eisen	0,42
Antimon	26,85
Schwefel	17,91

Tetrahedrit von der Goodmin-Grube bei Prescott, Arizona, hatte die Zusammensetzung

Kupfer	38,16
Silber	3,21
Zink	6,23
Eisen	1,05
Arsen	Spur
Antimon	24,67
Schwefel	26,97

Abgerechnet einen Ueberschuss von 3,35 p.C. Schwefel, stimmt das übrige mit der Formel $4RS + SbS_3$.

Brochantit von Bill Williams Fork, Arizona, in kleinen smaragdgrünen Krystallen und blättrigen Massen auftretend, zeigte die Zusammensetzung eines Gemenges, welches der Vf. als aus 76,49 p.C. Brochantit, $\dot{C}u\dddot{S} + 3\dot{C}u\dot{H}$, 12,68 p.C. Kieselmalachit, 7,96 p.C. Rothkupfererz, 2,1 p.C. Atakamit $(CuCl + 3\dot{C}u\dot{H} + 3\dot{H})$, 0,38 p.C. Limonit $(\dddot{F}e_2\dot{H}_3)$ und 0,47 $\dot{H}$ betrachtet. Die Ergebnisse der Analyse waren:

Wasser	14,46	—
Chlor	0,31	0,33
Eisenoxyd	0,33	0,52
Kupferoxyd	67,75	67,69
Schwefelsäure	13,55	13,27
Kieselsäure	3,60	3,59

XXXII.

Notizen.

1) Zur Kenntniss des Nitroglycerins.

Die verschiedenen unter sich abweichenden Angaben über die Giftigkeit des Nitroglycerins, brachten F. Tilberg, der sich mit Untersuchungen darüber beschäftigen wollte, auf die Vermuthung, dass das von den verschiedenen Experimentatoren angewandte Präparat ungleiche Zusammensetzung gehabt haben müsse, wofür ja auch schon positive Angaben sprachen. Denn nach Williamson und Railton ist es ein Trinitroproduct, nach de Vry ein Binitroproduct. Einige geben als spec. Gew. 1,28, andere 1,59—1,6 an.

Der Vf. stellte einige Versuche mit dem von der Stockholmer Fabriksgesellschaft gelieferten Product an und gelangte dabei zu folgendem Ergebniss (Oefvers. af Akad. Förh. 1868, 25, No. 2, p. 75):

Gegen Kalilauge verhielt sich das Nitroglycerin ganz anders als wie von Williamson und Railton berichtet wird. Während letztere als einfache Producte der Zersetzung Salpeter und Glycerin erhielten, beobachtete der Vf. das Auftreten einer Menge von Nebenproducten, wie Ammoniak, Cyan, Oxalsäure, Huminsäuren und salpetrige Säure.

Bei der Verbrennung im luftleeren Raum mit Kupferoxyd und Kupfer resultirten 2 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickstoff. Darnach ist das schwedische Nitroglycerin ebenfalls ein Trinitroproduct.

Eigenthümlich war sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, worin es sich ohne Färbung und Temperaturerhöhung zu einer klaren Flüssigkeit löste. Dabei entstand eine gepaarte Säure, welche mit Basen krystallisirende Salze bildet, und unter diesen hat der Vf. das am leichtesten krystallisirbare Kalisalz näher untersucht. Dasselbe schmilzt bei gelindem Erwärmen und giebt salpetrige Säure und Dämpfe vom Geruch des Akroleins aus; der kohlige Rückstand von saurer Reaction hinterlässt geglüht neutrales Kalisulfat. Erhitzt man es im Glasrohr blos bis 120°, so wird es

zu einer weissen matten Masse, die bei Zusatz von Wasser schwere ölige Tropfen von den Eigenschaften des Nitroglycerins abscheiden lässt, während im Wasser sich saures Kalisulfat vorfindet.

Bei der Verbrennung erhält man auf 3 Vol. Kohlensäure 1 Vol. Stickstoff. Wenn man Nitroglycerin als ein durch NO_4 substituirtes Glycerin betrachtet und annimmt, dass die neue Säure sich zum Nitroglycerin wie die Glycerinschwefelsäure zum Glycerin verhält, so sind in der neuen Säure nur 2 Aeq. H durch NO_4 ersetzt und sie muss demnach *Binitroglycerinschwefelsäure* sein.

Es konnte das bei der Zersetzung des Kalisalzes auftretende Nitroglycerin nicht in hinreichender Menge beschafft werden, um zu einer Analyse zu dienen, aber wenn die vorige Schlussfolgerung richtig ist, dann muss dieses Nitroglycerin, was aus der Zersetzung resultirt, Binitroglycerin sein.

---

2) Ueber die Chromeisensteine.

Nach einer Analyse von Clouet (Compt. rend. t. 67, p. 762) hat der Chromeisenstein von Ile-à-Vache, welcher von Gangart gereinigt, ein aus kleinen glänzenden Oktaëdern bestehendes Pulver darstellt, folgende Zusammensetzung:

Chromoxyd . .	51,53
Eisenoxydul . .	48,46
	99,99

Es kommt ihm daher die Formel $Cr_2O_3,2FeO$ zu. Der Vf. hat denselben mit Chromeisensteinen anderer Localitäten verglichen und gefunden, dass zwar alle Chromeisensteine nur Chromoxyd und Eisenoxydul, jedoch in wechselnden Verhältnissen enthalten, wie folgende Tabelle zeigt.

Cr_2O_3,FeO	Russland, Smyrna, Norwegen.
$Cr_2O_3,2FeO$	Ile-à-Vache, Amerika, Norwegen, Ungarn, Frankreich (Var).
$3Cr_2O_3,2FeO$	Russland.
$5Cr_2O_3,4FeO$	Alt-Orsowa.
$5Cr_2O_3,8FeO$	Indien, Schetland, Californien.
$2Cr_2O_3,3FeO$	Australien.

Das Verhältniss zwischen Eisenoxydul und Chromoxyd ist bei den Mineralien derselben Fundorte immer gleich.

Um den Chromeisenstein künstlich darzustellen, fügt man zu einem Gemisch concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und Chromchlorid Ammoniak in geringem Ueberschuss, filtrirt rasch und glüht den Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak und Borax in einem Platintiegel. Man erhält Chromeisenstein, welcher dem natürlichen vollkommen gleicht und kann, je nach der angewandten Menge Eisen- und Chromlösung, die verschiedenen angeführten Varietäten darstellen.

---

3) Verbindungen des Goldes mit Silber von Kongsberg.

Das gediegene Silber, welches in Kongsberg gefunden wird, enthält immer etwas Gold, dessen Menge zwischen 0,002 und 0,3 p.C. schwankt. An Gold reiche Verbindungen finden sich selten, und hat Hiortdahl (Compt. rend. t. 67, p. 722) einige Analysen von derartigen Gemengen mitgetheilt. Der Vf. unterscheidet zwei Reihen von Verbindungen, von denen die eine 45—53,1, die andere 26,9—28 Gold in 100 Th. Erz enthalten. Nach dieser Zusammensetzung nimmt er die Formeln AuAg und Au_2Ag_8 für beide Reihen an.

Dass der Goldgehalt des von den Werken in Kongsberg herrührenden Silbers oft grösser ist, als die Analyse des Silbererzes angiebt, rührt nach dem Vf. daher, dass man Silbererze mit Eisenkiesen, die ein wenig goldhaltig sind, zusammenschmilzt. Das Gold in diesen Kiesen ist wahrscheinlich an Selen oder Tellur gebunden, dessen Gegenwart leicht nachzuweisen ist.

XXXIII.
Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Berl. Akad. Juli 1868.)

In einer früheren Mittheilung (dies. Journ. **104**, 75) habe ich eine Reihe von Verbindungen skizzirt, welche den altbekannten Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aethern isomer sind; heute will ich es versuchen, das damals unvollendet gebliebene Bild dieser Körper durch Veröffentlichung von Beobachtungen und Erfahrungen, welche ich seitdem einzusammeln Gelegenheit gehabt habe, zu ergänzen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen, die ich, ihrer Analogie mit dem ätherischen Oele des schwarzen Senfs halber, unter dem Namen *„Senföle“* zusammengefasst habe, wurden die Monamine mit Schwefelkohlenstoff behandelt, aus den gebildeten Allylsulfocarbonaten der Monamine 1 Mol. Schwefelwasserstoff abgespalten, und den zurückbleibenden geschwefelten Harnstoffen mittelst Phosphorsäure 1 Mol. Monamin entzogen. So umständlich dieses Verfahren ist, so hat es doch den Vortheil, dass es ein allgemeines ist, und sowohl in der fetten als wie in der aromatischen Reihe zum Ziele führt. Arbeitet man aber in der fetten Reihe, so lässt sich dieses Verfahren wesentlich kürzen.

Es handle sich um die Darstellung des Aethylsenföls.

Schon auf der Schwelle meiner Untersuchungen hatte ich gehofft, die freie Aethylsulfocarbaminsäure in Schwefelwasserstoff und Aethylsenföl zerfallen zu sehen; allein der Versuch hat gezeigt, dass die Umsetzung in anderem Sinne erfolgt, insofern die Säure in ihre Componenten — Aethylamin und Schwefelkohlenstoff — sich spaltet.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{C}S)(C_2H_5)N,H \\ H\end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\} N + CS_2.$$

Allein die Umsetzung, welche die freie Säure verweigert, gewähren die Metallsalze der Aethylsulfocarbaminsäure, zumal in Gegenwart eines Ueberschusses von Metalllösung, ohne alle Schwierigkeit, indem sich ein Schwefelmetall erzeugt.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{C}S)(C_2H_5)N,H\\ M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ (\overset{\shortparallel}{C}S)\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}M\\ H\end{matrix}\right\}S.$$

Versetzt man z. B. eine Lösung des durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Aethylamin entstandenen äthylsulfocarbaminsauren Aethylamins mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag von äthylsulfocarbaminsaurem Silber, während salpetersaures Aethylamin in Lösung geht. Allein schon nach einiger Zeit schwärzt sich der Niederschlag selbst bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, unter Bildung von Schwefelsilber. Gleichzeitig tritt dann der stechende Geruch des Aethylsenföls auf, welches, wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird, in reichlicher Menge mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Schwefelwasserstoffentwickelung, welche man ebenfalls beobachtet, gehört einer secundären Reaction an, indem das in erster Instanz gebildete nur wenig stabile Silberhydrosulfid in Silbersulfid und Schwefelwasserstoff sich spaltet.

Man darf bei diesem Versuche keinen Ueberschuss von Silbernitrat anwenden. Das Aethylsenföl tauscht bei längerem Kochen mit salpetersaurem Silber seinen Schwefel gegen Sauerstoff aus; es entsteht, an seinem furchtbaren Geruche leicht zu erkennender, Cyansäureäther, der sich zuletzt vollständig in Kohlensäure und Aethylamin verwandelt. Ist längere Zeit gekocht worden, so hat man nichts anderes als salpetersaures Aethylamin in Lösung.

In ähnlicher Weise wie das Silbersalz arbeiten die meisten Metallsalze der Aethylsulfocarbaminsäure, z. B. das Kupfer- oder Quecksilbersalz. Ich habe mich in der Regel zur Darstellung des Aethylsenföls des Quecksilberchlorids bedient. In diesem Falle vereinigt sich das gebildete chlorwasserstoffsaure Aethylamin mit dem Ueberschusse von Sublimat zu einer unlöslichen Verbindung; man wird also zur Wiedergewinnung des als Salz ausgetretenen Aethylamins, da es

theilweise in dem Niederschlage, theilweise in der Lösung ist, geradezu die rückständige Flüssigkeit, aus welcher das Aethylsenföl abdestillirt worden ist, mit einem Alkali behandeln. Hat man mit *reinem* Aethylamin gearbeitet, so gewinnt man auf diese Weise die Hälfte der verwendeten Base mit Leichtigkeit zurück.

Allein es wäre zwecklos, reines Aethylamin für diese Darstellung zu verwenden. Das rohe Gemenge von Basen, welches erhalten wird, wenn man alkoholisches Ammoniak mit Jodäthyl längere Zeit stehen lässt und die gebildeten Jodide mit einem Alkali destillirt, eignet sich vortrefflich für diesen Zweck. Dieses Gemenge enthält bekanntlich neben Ammoniak die primäre, secundäre und tertiäre Aethylbase.

Ich habe mich zunächst überzeugt, dass sich das Diäthylamin eben so leicht in Aethylsenföl verwandelt, wie das Aethylamin. Der Versuch wurde mit absolut reinem, aus diäthyloxaminsaurem Aethyl gewonnenen Diäthylamin angestellt. Schwefelkohlenstoff wirkt, zumal in alkoholischer Lösung, unter starker Wärmeentwickelung auf Diäthylamin ein, es bildet sich diäthylsulfocarbaminsaures Diäthylamin, welches, mit einem Metallsalze zerlegt, in diäthylsulfocarbaminsaures Metall und ein Diäthylaminsalz übergeht. Beim Sieden verwandelt sich ersteres in Aethylsenföl, allein statt des in der analogen Umbildung des Aethylamins erzeugten metallischen Hydrosulfids bildet sich in diesem Falle ein Mercaptid.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{C}S)(C_2H_5)N,(C_2H_5)\\ M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ (\overset{\shortparallel}{C}S)\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ M\end{matrix}\right\}S.$$

Es mag indessen bemerkt werden, dass die Mercaptidbildung noch durch einen directen Versuch nachzuweisen ist. Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Aethylsenföls bleibende Niederschlag weder in siedendem Wasser, noch in siedendem Alkohol auf. Bestände dieser Niederschlag aus reinem Quecksilbermercaptid, so müsste er sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Ich habe mich indessen durch Versuche überzeugt, dass Quecksilbermercaptid und Quecksilber-

chlorid eine Verbindung bilden, welche in siedendem Wasser sowohl, als Alkohol vollkommen unlöslich ist.

Das Triäthylamin geht zwar mit dem Schwefelkohlenstoff gleichfalls eine Verbindung ein, allein aus dieser lässt sich, wie zu erwarten stand, kein Senföl mehr erzielen.

Was endlich das in dem rohen Gemenge der Aethylbasen noch vorhandene Ammoniak anlangt, so ist seine Gegenwart der Gewinnung von Aethylsenföl mehr vortheilhaft als hinderlich. Das Ammoniak bleibt als Salz neben Aethylamin-, Diäthylamin- und Triäthylaminsalz im Rückstande zurück, und eine entsprechende Menge der primären und secundären äthylirten Basen geht in Aethylsenföl über, dessen Ausbeute auf diese Weise beträchtlich erhöht werden kann.

Auch die Quecksilbersalze greifen das Aethylsenföl an, obwohl viel weniger leicht und rasch, als Silbernitrat. Man thut aber doch wohl, bei der Behandlung des Aethylsulfocarbonats einen grossen Ueberschuss von Sublimat zu vermeiden. Wenn das Aethylamin aus Jodäthyl dargestellt worden ist, so ist es zweckmässig, für je 2 Mol. verbrauchten Jodäthyls, zu dem aus dem Basengemenge erhaltenen Aethylsulfocarbonat 1 Mol. Quecksilberchlorid anzuwenden.

Bei einem in etwas grösserem Maassstabe ausgeführten Versuche wurden zwischen 60 und 70 p.C. der aus der Quantität des verwendeten Jodäthyls berechneten theoretischen Gewichtsmenge Senföl erhalten.

Aethylsenföl.

Was die physikalischen Eigenschaften des *Aethylsenföls* anlangt, so habe ich den früheren Angaben nur noch das Ergebniss der Gasvolumgewichtsbestimmung hinzuzufügen, welche in der Toricelli'schen Leere im Dampfe des bei 185° siedenden Anilins genommen wurde.

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht des Aethylsenföls . .	43,5	43,75	3,02	3,03

Bei einem gleichzeitig mit dem isomeren Schwefelcyanäthyl angestellten Versuch wurden folgende Zahlen erhalten:

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht des Schwefelcyanäthyls (im Wasserdampf genommen) . . .	43,5	42,84	3,02	2,98

Methylsenföl.

Das *Methylsenföl* wurde früher als eine stechend nach Meerrettig riechende bei 120° siedende Flüssigkeit erhalten. Als eine grössere Menge derselben nach der oben beschriebenen Methode dargestellt wurde, erstarrte sie nach der Destillation mit Wasserdampf zu einer prachtvollen Krystallmasse.

$$\text{Zusammensetzung: } C_2H_3NS = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ \| \\ (CS) \end{matrix}\right\} N.$$

Siedepunkt 119°; Schmelzpunkt 34°; Erstarrungspunkt 26°.

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht (im Anilindampf genommen) . . .	36,5	34,82	2,53	2,42

Amylsenföl.

Auch das *Amylsenföl* habe ich nach dem oben angegebenen nur wenig modificirten Verfahren in grösserem Maassstabe dargestellt. Statt die Verbindung ohne weiteres durch Kochen des in verdünnter Alkohollösung erzeugten Quecksilberniederschlags abzudestilliren, lässt man zweckmässig die entwickelten Dämpfe, durch einen Kühlapparat verdichtet, längere Zeit in die siedende Mischung zurückfliessen. Nach vollendeter Reaction wird das Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Amylsenföl mit Wasser gefällt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Destillation gereinigt. Der Geruch des Amylkörpers ist demjenigen der Methyl- und Aethylverbindung analog, aber weniger entschieden.

$$\text{Zusammensetzung: } C_6H_{11}NS = \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ \| \\ (CS) \end{matrix}\right\} N.$$

Siedepunkt 183—184°.

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf Luft bezogen:	
	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht (im Anilindampf genommen) . . .	64,5	63,42	4,48	4,40

Tolylsenföl.

Für die Darstellung der Senföle der aromatischen Reihe, im engeren Sinne wenigstens, lässt sich, wie bereits angeführt, die beschriebene Methode nicht verwerthen. Es mag indessen bemerkt werden, dass ich bei dieser Gelegenheit das Tolylsenföl nach dem für die Gewinnung des Phenylsenföls eingehaltenen Verfahren gewonnen habe. Das Ditolylsulfocarbamid ist schon früher von Herrn Sell*) dargestellt worden; wird dieser Körper mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, so entwickeln sich aromatische Dämpfe, welche sich zu einem gelben bald krystallinisch erstarrenden Oele verdichten. Es ist kaum zu vermeiden, dass hierbei etwas Ditolylsulfocarbamid mit übergeht; durch Umkrystallisiren aus Aether, in welchem das Tolylsenföl ausserordentlich löslich ist, lässt sich indessen diese Beimischung ohne Schwierigkeit entfernen. Man erhält die Tolylverbindung leicht in schönen weissen, centimeterlangen Nadeln, welche täuschend den Geruch des Anisöls besitzen. Sie sind auch in Alkohol leicht, in Wasser nur wenig löslich.

$$\text{Zusammensetzung: } C_8H_7NS = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ (CS)'' \end{matrix}\right\} N.$$

Siedepunkt 237°; Schmelzpunkt 26°; Erstarrungspunkt 22°.

Beim Erwärmen mit Toluidin wird alsbald das Ditolylsulfocarbamid zurückgebildet. Ammoniak verwandelt das Tolylsenföl in Monotolylharnstoff. Mit Anilin entsteht ein gemischter Schwefelharnstoff der Phenyl- und Tolylreihe, der sich leicht in schönen Krystallen erhalten lässt.

Benzylsenföl.

Es existirt ein mit dem Toluidin isomeres primäres Monamin, das von Herrn Mendius entdeckte Benzylamin. Seit durch die schönen Versuche der Herren Fittig und Tollens die Gegenwart der Methylgruppe in dem Toluol festgestellt wurde, haben sich über die verschiedene Constitution der isomeren Monamine bestimmte Ansichten ausgebildet. Bei dem Toluidin hat sich die Substitution des primären Ammoniak-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **126**, 160.

fragments an die Stelle des Wasserstoffs in dem Benzolkerne, bei dem Benzylamin in der auf den Benzolkern aufgepfropften Methylgruppe vollzogen. Das Benzylamin gehört also, wenn man will, gleichzeitig der aromatischen und der fetten Reihe an, und zwar steckt der Ammoniakrest, der ja bei der Senfölbildung einzig und allein afficirt wird, in der fetten Hälfte der Verbindung. Es schien also nicht unwahrscheinlich, dass die dem Toluidin isomere Base ihr Senföl durch Destillation der Schwefelkohlenstoffverbindung mit Quecksilberchlorid liefern werde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Löst man Benzylamin in Schwefelkohlenstoff, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwickelung eine schöne, weisse, krystallinische Verbindung, welche mit Alkohol und Quecksilberchlorid versetzt, bei der Destillation eine penetrant riechende Flüssigkeit liefert. Auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Destillat scheidet sich das Senföl in klaren Tropfen aus, welche im Wasser untersinken.

Das Benzylsenföl,

$$C_8H_7NS = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ \shortparallel \\ (CS) \end{matrix}\right\} N,$$

isomer mit dem Tolylsenföl, siedet bei ungefähr 243°, also einige Grade höher, als das Tolylsenföl. Das Benzylsenföl besitzt in auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse, so auffallend in der That, dass es wünschenswerth erscheint, das ätherische Oel der Brunnenkresse zu untersuchen.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch das Menaphtylamin, welches ich unlängst beschrieben habe*), mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, ein Senföl liefert, welches ich indessen noch nicht genauer untersucht habe.

Sämmtliche hier näher beschriebenen Senföle sind, zumal den Ammoniaken gegenüber, durch denselben hohen Grad von Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, welcher das in meiner ersten Mittheilung genauer beschriebene Aethylsenföl charakterisirt, und durch welche das Senföl *par excellence*, das wohlbekannte Allylsenföl, seit langer Zeit das Interesse der Chemiker gefesselt hat. Von der Unzahl von harnstoffartigen

*) Dies. Journ. **104**, 487.

Verbindungen, welche hier möglich sind, habe ich nur wenige dargestellt. Erwähnt mag werden, dass die geschwefelten Methyl- und Amylharnstoffe, die geschwefelten Methylamyl- und Amyltolylharnstoffe, was Krystallisationsfähigkeit anlangt, mit einander wetteifern. Ich habe indessen diese unter dem Einflusse des Ammoniaks entstehenden Körper einer genaueren Prüfung nicht unterworfen, da wissenschaftlicher Gewinn aus derselben kaum zu erwarten stand. Dagegen habe ich mit einiger Sorgfalt mehrere andere Metamorphosen der Senföle studirt, um durch den Vergleich mit den entsprechenden Umbildungen der gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäureäther die Verschiedenheit der Construction beider Körpergruppen in ein helles Licht zu setzen.

Die Ansicht, welche ich flüchtig schon früher über die Construction der beiden Classen von Verbindungen aussprach, hat sich bei allen diesen Versuchen auf das unzweideutigste bestätigt. Man braucht in der That nur auf die Bildungsweise beider Körpergruppen zurückzugehen, um in dieser Beziehung klar zu sehen. Wie früher seien auch jetzt wieder die Glieder der Methylreihe Gegenstand der Betrachtung. Beide Körper, das Methylsenföl und das Schwefelcyanmethyl, entstammen zuletzt denselben Verbindungen, dem Methylalkohol, dem Schwefelkohlenstoff und dem Ammoniak. Lässt man die Moleküle dieser drei Verbindungen unter Ausscheidung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Schwefelwasserstoff zusammentreten, so entsteht ein Körper von der Formel, welcher die Zusammensetzung des Methylsenföls und des Schwefelcyanmethyls ausdrückt

$$CH_4O + CS_2 + H_3N = H_2O + H_2S + C_2H_3NS.$$

Die Natur der gebildeten Verbindung muss also von den Bedingungen, unter denen Wassermolekül und Schwefelwasserstoffmolekül, man könnte fast sagen von der Reihenfolge abhängen, in der sie sich aus dem Atomcomplexe loslösen.

In einfachster Form gefasst, wirkt bei der Bildung des Methylsenföls zunächst das Ammoniak auf den Methylalkohol; unter Wasserabspaltung bildet sich Methylamin.

$$CH_4O + H_3N = H_2O + CH_5N.$$

Nunmehr trifft in einer zweiten Phase der Reaction das Methylamin mit Schwefelkohlenstoff zusammen; unter Ausscheidung von Schwefelwasserstoff wird Methylsenföl erzeugt.

$$CH_5N + CS_2 = H_2S + C_2H_3NS.$$

In umgekehrter Reihenfolge verlaufen die Reactionen bei der Bildung des Schwefelcyanmethyls. Hier ist die erste Phase des Processes die Umwandlung des Schwefelkohlenstoffs durch das Ammoniak. Unter Austreten von Schwefelwasserstoff erzeugt sich Schwefelcyanwasserstoffsäure.

$$CS_2 + H_3N = H_2S + CHNS.$$

Schwefelcyanwasserstoffsäure und Methylalkohol liefern unter Wasserabstreifung Schwefelcyanmethyl.

$$CHNS + CH_4O = H_2O + C_2H_3NS.$$

An die Reihenfolge dieser Reactionen knüpfen sich bestimmte Vorstellungen über die Lagerungsweise der Atome in den Molekülen. Wenn wir das Methylamin H_3CNH_2, bei der Berührung mit Schwefelkohlenstoff SCS, Schwefelwasserstoff entwickeln sehen, so zweifeln wir nicht, dass sich das Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs, mit seinen beiden entfesselten Anziehungseinheiten den beiden freigewordenen des Stickstoffatoms begegnend, an dieses Stickstoffatom angelegt habe, dass also in dem Methylsenföl das Kohlenstoffatom der Methylgruppe mit dem Kohlenstoffatom des Schwefelkohlenstoffs durch den Stickstoff verankert sei. Wenn wir andererseits in der Schwefelcyanwasserstoffsäure den Wasserstoff an dem Schwefel haftend annehmen dürfen, so sind wir auch berechtigt, nach der Verwandlung dieses Wasserstoffs in Wasser durch die Hydroxylgruppe des Methylalkohols, das Schwefelatom als Verband der beiden Kohlenstoffatome in der Verbindung aufzufassen, indem wir die in dem Kohlenstoffatome des Methylalkohols disponibel gewordene eine Atombindekraft mit der in dem Schwefelatome befreiten sich ausgleichen lassen. Die relative Lagerung der Atome in den Molekülen der beiden isomeren Verbindungen würde sich also in folgenden Diagrammen spiegeln:

Methylsenföl		Schwefelcyanmethyl
$\begin{array}{c} H \\ \vert \\ H-C-N=C=S \\ \vert \\ H \end{array}$	und	$\begin{array}{c} H \\ \vert \\ H-C-S-C\equiv N \\ \vert \\ H \end{array}$

welche man kurz in folgenden Formeln wiedergeben könnte:

$$\left.\begin{matrix} H_3C \\ SC \end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix} H_3C \\ NC \end{matrix}\right\} S.$$

Ist diese Auffassungsweise eine berechtigte, so erkennt man alsbald, dass, wo immer Stickstoff und Schwefel sich in einem Moleküle zusammenfinden, das Molekül in zwei Formen auftreten muss, von denen die eine dem Methylsenföl, die andere dem Schwefelcyanmethyl entsprechen würde.

Sehen wir daher, in wie weit diese Auffassungsweise in den Spaltungen der beiden Körper sich bewahrheitet.

Da sich Aethylamin viel leichter beschaffen lässt, als Methylamin, so wurden die Versuche in der Aethylreihe angestellt. Es war hiermit der weitere Vortheil erreicht, dass bei Körpern, zu deren Aufbau das Material aus zwei verschiedenen Reihen, aus der Reihe der Monocarbonide und der Dicarbonide, genommen war, die Metamorphose zum Oefteren sich mit grösserer Leichtigkeit entwirren liess.

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi auf das Aethylsenföl.

Ich habe mich zunächst mit dieser Reaction beschäftigt, weil sich in Herrn Oeser's*) Untersuchung des Verhaltens des Allylsenföl unter denselben Bedingungen bereits eine dankenswerthe Vorarbeit darbot.

Wird eine alkoholische Lösung von Aethylsenföl mit Zink und Chlorwasserstoffsäure versetzt, so tritt alsbald eine sehr bemerkliche Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die allmählich abnehmend mehrere Tage fortdauert. Das sich entwickelnde Gas wurde in den verschiedensten Stadien der Reaction auf Kohlensäure untersucht, ohne dass sich eine Spur hätte entdecken lassen. Wenn die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, so ist die Flüssigkeit in der Regel

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 7.

von feinen weissen Nadeln durchzogen; wird sie jetzt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen derselbe Körper über und sammelt sich, zu weissen Krystallen verdichtet, auf dem Wasser der Vorlage. Lässt man nunmehr den Rückstand erkalten, so scheidet sich in der Flüssigkeit eine weitere reichliche Menge der fraglichen Verbindung aus. Analyse und Untersuchung der Eigenschaften der Krystalle haben dieselben mit dem Körper identificirt, welchen ich durch Behandlung des Methylaldehyds mit Schwefelwasserstoff erhalten und nach der Formel

$$CH_2S$$

zusammengesetzt gefunden habe, wobei es, wie ich schon früher bemerkt, dahingestellt bleiben muss, ob nicht diesem Sulfaldehyd der Methylreihe ein höheres Molekulargewicht zukomme.

Versetzt man die zinkchloridhaltige Flüssigkeit nach dem Abfiltriren der Krystalle mit starker Natronlauge, bis sich das anfangs gefällte Zinkoxyd wieder aufgelöst hat, so erscheint auf Zusatz von etwas Alkohol auf der Oberfläche der Lösung eine stark alkalische Schicht, welche man abnimmt und durch Destillation von dem anhangenden Natron trennt. Als das sehr flüchtige Destillat mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt ward, schossen alsbald die wohlbekannten sechseckigen Tafeln des Aethylamin-Platinsalzes an. Aus der Mutterlauge derselben wurde durch Aether ein zweites in Wasser sowohl als Alkohol viel löslicheres Platinsalz gefällt, welches in prachtvollen orangerothen Nadeln krystallisirte und bei der Analyse die Zusammensetzung des Methyläthylamin-Platinsalzes zeigte.

Die Interpretation dieser Erscheinungen bietet keine Schwierigkeit. Offenbar laufen hier zwei Reactionen neben einander her. Zunächst haben sich — und dies ist ohne Zweifel die Hauptreaction — an der Löthstelle der beiden Componenten des Aethylsenföls zwei Wasserstoffmoleküle eingeschoben; auf der einen Seite wird Aethylamin, aus dem das Senföl abstammt, zurückgebildet, auf der andern Seite erhalten wir statt des Schwefelkohlenstoffs einen Wasserstoffabkömmling desselben, den Sulfaldehyd:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + 2HH = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CH_2S.$$

Oder die Verbindung, unter der Wucht des andrängenden Wasserstoffs bricht an einer andern Stelle auseinander; indem drei Wasserstoffmoleküle in das Schwefelkohlenstofffragment eindringen, entsteht in secundärer und untergeordneter Umbildung auf der einen Seite Methyläthylamin, auf der andern Schwefelwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + 3HH = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2S.$$

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi auf Schwefelcyanäthyl.

Auch bei der Behandlung des isomeren Schwefelcyanäthyls mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff; es sind demselben aber so reichliche Mengen Mercaptan beigemengt, dass sich auf einem Bleipapier, welches man über die Mündung der Reactionsflasche hält, um den braunen Kreis von Schwefelblei ein gelber Ring von Bleimercaptid erzeugt.

Um das sich entwickelnde Gasgemenge zu untersuchen, wurde es zunächst durch Kalkwasser, dann durch Natriumhydrat, endlich durch Bleiacetat und Quecksilberchlorid geleitet, um schliesslich in einem Gasometer aufgefangen zu werden. Das Kalkwasser blieb klar, das Gas enthielt also keine Kohlensäure; dagegen war die Flüssigkeit mit Cyanwasserstoffsäure gesättigt. Das Natriumhydrat enthielt reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff und Aethylmercaptan, die beiden Metallsalze endlich fixirten noch etwas Aethylmercaptan und Aethylsulfid. Das in dem Gasometer aufgesammelte Gas wurde nochmals durch Kalkwasser und Natriumhydrat und dann über eine Schicht glühenden Kupferoxyds geleitet. Neben Wasser bildeten sich reichliche Mengen von Kohlensäure. Es war also dem Wasserstoff noch ein kohlenstoffhaltiges Gas beigemengt, welches ich keinen Anstand nehme für Grubengas zu halten, obwohl der directe Nachweis, Ueberführung in Chlorkohlenstoff, noch beizubringen ist.

Destillirt man, sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, die Flüssigkeit, so entweicht neben Schwefelwasserstoff noch etwas Aethylmercaptan, Aethylsulfid und unter Umständen selbst Aethylbisulfid, welche man an ihren Reactionen leicht erkennt. Wird der Rückstand mit Natriumhydrat erhitzt, so entwickeln sich reichliche Mengen von Ammoniak, endlich erhebliche Mengen von Methylamin.

Nach diesen Ergebnissen könnte man versucht sein, die Einwirkung des nascenten Wasserstoffs auf das Schwefelcyanäthyl für eine sehr complicirte Reaction zu halten. Die Hauptumbildung des Körpers ist gleichwohl eine sehr einfache. Die Stelle, an welcher die beiden Componenten des Schwefelcyanäthyls aneinander haften, ist auch hier wieder der verwundbare Theil. Indem sich ein Wasserstoffmolekül an der Haftstelle zwischen den Schwefel und den Kohlenstoff einschiebt, wird auf der einen Seite Blausäure, auf der andern Aethylmercaptan gebildet:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} S + HH = HNC + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S.$$

Alle übrigen Producte gehören secundären Reactionen an. Mit Wasserstoff in Berührung verwandelt sich die Blausäure in Methylamin:

$$HNC + 2HH = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Schwefeläthyl, Ammoniak, Grubengas und Schwefelwasserstoff lassen sich als die Trümmer einer weitergehenden Zerstörung des Schwefelcyanäthylmoleküls unter dem Einfluss des massenhaft andringenden Wasserstoffs auffassen:

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} S\right] + 8HH = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + 2H_3N + 2H_4C + H_2S.$$

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi auf das Allylsenföl.

Nach der bereits angeführten Untersuchung von Herrn Oeser schien das Allylsenföl unter diesen Bedingungen eine etwas anders gestaltete Umbildung zu erleiden. Herr Oeser

stellt die Metamorphose des Senföls durch folgende Gleichung dar:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2S + CO_2.$$

Wie man sieht, drückt diese Gleichung keinen Reductionsprocess aus; der nascente Wasserstoff ist an der Reaction nicht betheiligt, welche sich einfach unter dem Einfluss der Elemente des Wassers vollendet.

Um über diese scheinbare Anomalie Aufschluss zu erhalten, wurden daher die oben beschriebenen Versuche in der Allylreihe wiederholt. Bei der Behandlung von Senföl mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, allein unter den Bedingungen wenigstens, unter denen ich zu wiederholten Malen diesen Versuch angestellt habe, ist dem Schwefelwasserstoff keine Spur von Kohlensäure beigemengt; dagegen wurde die Bildung reichlicher Mengen des Sulfaldehyds der Methylreihe wahrgenommen. Hat man ziemlich verdünnten Weingeist zur Lösung des zu reducirenden Senföls angewendet, so ist die Flüssigkeit oft schon nach einigen Stunden von einer schönen Krystallisation von Sulfaldehyd durchsetzt. Neben dieser Verbindung entsteht Allylamin in grosser Menge. Die Hauptreaction verläuft also genau wie bei dem Aethylsenföl:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 2HH = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CH_2S.$$

Hiernach würde der Schwefelwasserstoff ebenfalls, wie beim Aethylsenföl, einer secundären Umsetzung angehören. Allein vergebens habe ich in der Mutterlauge des Allylamin-Platinsalzes die Platinverbindung einer zweiten Base, also eines Methyl-Allylamins aufgesucht; ich vermochte, obwohl in ziemlich grossem Maassstabe arbeitend, keine Spur einer solchen Verbindung aufzufinden. Der Ursprung des Schwefelwasserstoffs konnte jedoch nicht zweifelhaft sein. Dem in der Reaction entwickelten Gase waren reichliche Mengen einer gasförmigen Kohlenstoffverbindung, höchst wahrscheinlich Grubengas, beigemischt, welche, nach der Reini-

gung des Gases, durch Verbrennung mit Kupferoxyd erkannt wurde:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 4HH = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CH_4 + H_2S.$$

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi auf Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Es konnte nicht fehlen, dass im Laufe dieser Versuche auch eine Lösung von Schwefelcyankalium mit Zink und Chlorwasserstoffsäure zusammengestellt wurde. Ueber das Ergebniss dieses Versuchs durfte eigentlich kein Zweifel obwalten. Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Strömen, reichliche Ausscheidung von geschwefeltem Methylaldehyd, im Rückstand Ammoniak und Methylamin. Die Zersetzung ist deshalb von Interesse, weil sich in der durch die Chlorwasserstoffsäure freigewordenen Schwefelcyanwasserstoffsäure sowohl die Hauptmetamorphose des Senföls, als auch die des isomeren Schwefelcyanwasserstoffsäureäthers vollzieht:

$$\left.\begin{matrix}H\\CS\end{matrix}\right\}N + 2HH = H_3N + CH_2S,$$

$$\left.\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\right\}S + HH = HCN + H_2S.$$

Allerdings tritt hier die Cyanwasserstoffsäure direct nicht auf, allein wir begegnen ihr in ihrem Wasserstoffungsproducte, dem Methylamin.

Neben dem Verhalten unter dem Einflusse reducirender Agentien hat mich zumal die Einwirkung des Wassers und der Säuren auf die Senföle und ihre Isomere beschäftigt.

Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf das Aethylsenföl.

In einer zugeschmolzenen Röhre 8 bis 10 Stunden mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt das Aethylsenföl in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Man denkt hierbei an zwei nach einander wirkende Wassermoleküle. Unter dem Einfluss des ersten würde sich das Senföl in Aethylamin und in Sulfokohlenoxyd spalten:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CSO.$$

Durch die Einwirkung des zweiten verwandelte sich das wenig stabile Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff:

$$CSO + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Die Zersetzung bleibt ihrem Wesen nach dieselbe, wenn man statt des Wassers concentrirte Chlorwasserstoffsäure anwendet. Die Reaction wird nur wesentlich beschleunigt, so dass sich nach einstündiger Digestion bei 100° das Aethylsenföl glatt auf in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff verwandelt hat.

Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf Schwefelcyanäthyl.

Das Wasser wirkt selbst bei sehr hohen Temperaturen nur äusserst langsam auf das Schwefelcyanäthyl ein. Selbst nach mehrtägiger Digestion bei 200° waren noch erhebliche Mengen unzersetzt geblieben. Leichter geht auch hier die Metamorphose in Gegenwart concentrirter Chlorwasserstoffsäure von statten. Die Producte der Reaction sind in letzter Instanz Schwefeläthyl, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Auch in diesem Falle hat man es offenbar nicht mehr mit den directen Zersetzungsproducten zu thun. Wahrscheinlich bildet sich zunächst unter Mitwirkung der Elemente eines Moleküls Wasser, Aethylmercaptan und Cyansäure.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} S + H_2O = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S + CHNO.$$

Die Cyansäure zerfällt mit Wasser in Ammoniak und Kohlensäure:

$$CHNO + H_2O = H_3N + CO_2.$$

Das Schwefeläthyl endlich ist als ein Umsetzungsproduct des Aethylmercaptans zu betrachten:

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S\right] = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + H_2S.$$

Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf das Allylsenföl.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch einige Versuche mit dem Senföl *par excellence* angestellt. Wie zu erwarten

war, zerfällt das Senföl unter dem Einfluss des Wassers bei hoher Temperatur und zumal in der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure in Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO_2 + H_2S.$$

Gleichzeitig vollendet sich jedoch noch ein anderer Process, den ich bis jetzt nicht habe entwirren können. Neben dem Allylamin entsteht eine zweite flüssige, äusserst hochsiedende Base, welche ein amorphes Platinsalz bildet. Sie bleibt als ölige, mit den Wasserdämpfen nicht übertreibbare Schicht zurück, wenn man das Product der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Allylsenföl, behufs der Reindarstellung des Allylamins, mit Natronlauge destillirt.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföl.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Wasser und Chlorwasserstoffsäure. Höchst charakteristisch dagegen ist das Verhalten des Aethylsenföls zu concentrirter Schwefelsäure. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und nach einigen Augenblicken erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung, welche sich bei äusserer Erwärmung bis zu explosiver Heftigkeit steigern kann. Das Gas, welches sich entbindet, ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, wesentlich verschieden von dem des Schwefelkohlenstoffs sowohl, als des Schwefelwasserstoffs; von letzterem unterscheidet es sich überdies dadurch, dass es Bleipapier nicht bräunt. Leitet man das Gas durch Kalkwasser, so entsteht, zumal beim Erwärmen, ein reichlicher Niederschlag von Calciumcarbonat; gleichzeitig enthält die Flüssigkeit ein Gas, welches nunmehr auf Bleipapier kräftig einwirkt. Man sieht, es sind dies die Charaktere des erst in jüngster Zeit von Than entdeckten Sulfokohlenoxyds. Der Rückstand enthält schwefelsaures Aethylamin:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CSO.$$

Erst bei der Berührung mit Wasser, zumal in Gegen-

wart eines Alkalis, verwandelt sich das Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Behandlung des Senföls mit Schwefelsäure erlaubt also die durch die Einwirkung des Wassers sich vollendende Reaction auf halbem Wege einzuhalten.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefelcyanäthyl.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur langsam auf Schwefelcyanäthyl ein; von concentrirter wird es dagegen mit grosser Energie angegriffen; es entwickelt sich unter lebhafter Wärmeentwicklung Kohlensäure und schweflige Säure. Bei der Destillation der mit Wasser vermischten Flüssigkeit gehen schwefelhaltige ätherische Producte über; der stark gebräunte Rückstand entwickelt auf Zusatz von Kalkhydrat Ammoniak in reichlicher Menge. Nach diesen Beobachtungen schien es nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction in ähnlicher Weise verlief, wie bei der Einwirkung des Wassers oder des Chlorwasserstoffs, dass also auch hier die Aethylgruppe an Schwefel gebunden ausgeschieden wurde.

Eine schöne Untersuchung der Herren Schmitt und Glutz über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Schwefelcyanäthyl, welche jüngst der chemischen Gesellschaft *) vorgelegen, hat dieses auch in der That bewiesen, allein die in Rede stehenden Versuche haben überdies dargethan, dass auch in diesem Falle die Reaction, gerade wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföl, auf einer Zwischenstufe anhalten kann, insofern es den genannten Chemikern gelungen ist, einen mit dem xanthogensauren Aethyl isomeren Aether aus den Reactionsproducten zu isoliren. Hiernach würde sich die Umbildung also in den folgenden beiden Phasen vollenden:

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S\right] + 3H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CS_2O + 2H_3N + CO_2,$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CS_2O + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4\end{matrix}\right\}S + CO_2 + H_2S.$$

Allerdings haben die Herren Schmitt und Glutz als Zersetzungsproduct ihres Aethers durch Wasser Mercaptan

*) Sitzungsberichte der Chemischen Gesellschaft 1868, p. 182.

erhalten, während ich bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure Schwefeläthyl und Schwefelwasserstoff beobachtet habe. Allein da 2 Mol. Mercaptan die Elemente von 1 Mol. Schwefeläthyl und 1 Mol. Schwefelwasserstoff enthalten, so bleiben die finalen Zersetzungsproducte des Schwefelcyanäthyls unter dem Einflusse des Wassers, des Chlorwasserstoffs und der Schwefelsäure virtuel dieselben.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Allylsenföl.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des Senföls *par excellence* gegen Schwefelsäure untersucht. Wie zu erwarten stand, wurden in diesem Falle genau dieselben Erscheinungen beobachtet, wie bei den Aethylsenföl. Unter Aufbrausen entbindet sich Sulfokohlenoxyd; der Rückstand enthält schwefelsaures Allylamin:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + H_2O = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CSO.$$

Die Reaction geht ausserordentlich glatt von statten; die Flüssigkeit wird kaum gebräunt; mit Wasser versetzt und mit Natriumhydrat destillirt, liefert sie reichliche Mengen von reinem Allylamin. Es ist dieses wohl die schnellste und einfachste Darstellungsweise dieser interessanten Base. Das so gewonnene Allylamin wurde sowohl durch die Analyse des Platinsalzes, als auch durch die Darstellung des furchtbar riechenden *Allylformonitrils*, welches ich in einer anderen Abhandlung beschreiben werde, endlich durch Zurückverwandlung in Senföl nach der im Eingang dieser Arbeit erwähnten Methode identificirt.

Auch bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Phenyl- und Tolylsenföl erfolgt die Reaction in ähnlicher Weise; auch hier entwickelt sich Sulfokohlenoxyd, allein die Base bleibt in diesen Fällen nicht als schwefelsaures Salz, sondern in der Form einer Aminsulfosäure zurück:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + H_2SO_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,SO_3 + CSO.$$

Endlich verwandeln sich auch das Phenylsulfocarbamid und seine Homologen und Analogen genau in demselben Sinne:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CS\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2H_2SO_4 = 2\left[\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N,SO_3\right] + H_2O + CSO.$$

In Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefelsäure wirkt das ausgeschiedene Wassermolekül auf das Sulfokohlenoxyd nicht ein.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylsenföl.

Noch mag hier kurz das Verhalten des Aethylsenföls gegen Salpetersäure besprochen werden, obwohl nach den Erfahrungen, welche in den bereits beschriebenen Versuchen gemacht worden waren, über die Natur der Reaction kein Zweifel obwalten konnte. Auch in diesem Falle tritt die Aethylgruppe wieder mit Stickstoff vereinigt in der Form von Aethylamin aus dem Moleküle aus, während der Kohlenstoff und Schwefel der Gruppe CS vollständig verbrannt als Kohlensäure und Schwefelsäure eliminirt werden. In genau derselben Weise verhalten sich die Homologen des Aethylsenföls und auch das Allylsenföl.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Schwefelcyanäthyl und seine Homologen liegen bereits Angaben vor. Nach den Versuchen von **Muspratt** geht das Schwefelcyanäthyl unter dem Einflusse der Salpetersäure in Aethylsulfosäure

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_3$$

über. Also Austritt der Aethylgruppe in Form einer Schwefelverbindung.

Noch habe ich eine Reihe von Beobachtungen über die Einwirkung anderer chemischer Agentien, zumal der Alkalimetalle und ihrer Hydrate, auf die beiden Reihen isomerer Körper angestellt. Es sei hier nur der glatten Spaltung des Schwefelcyanäthyls unter dem Einfluss des Natriums in Cyan und Aethylbisulfid gedacht.

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S\right] + NaNa = 2NaCN + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2.$$

Die meisten dieser Versuche sind indessen noch nicht zum Abschluss gekommen, ihre Darlegung muss einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

XXXIV.

Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte.

(Fortsetzung von Bd. **92**, p. 318.)

Im Anschluss an die frühere Abhandlung theilen **Matthiessen** und **Foster** folgende weitere Ergebnisse mit (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 357).

1) *Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Opiansäure.*

Wenn Opiansäure mit starker Chlor- oder Jodwasserstoffsäure auf 110° erhitzt wird, findet folgende Zerlegung statt:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_5}_{\text{Opiansäure}} + HCl = \underbrace{CH_3Cl}_{\text{Chlormethyl}} + C_9H_8O_5.$$

Die Vff. empfehlen zur Ausführung dieser Operation anstatt der sehr lästigen, oft Verlust herbeiführenden zugeschmolzenen Röhren, offene Flaschen und eine Schicht Paraffin auf der Flüssigkeit.

Da die Vff. die Opiansäure als das bimethylirte Substitut der bisher unbekannten normalen Opiansäure $C_8H_6O_5$ ansehen, so ist die obige Verbindung, $C_9H_8O_5$, das intermediäre Glied, und sie nennen sie deshalb *Methylnoropiansäure,* contrahirt aus Methylnormalopiansäure.

Diese Säure krystallisirt mit $2^1/_2$ Mol. Wasser, schmilzt darin beim Erhitzen und verliert es bei 100° C., indem sie krystallinisch erstarrt. Sie scheint in weniger als $^1/_4$ Th. heissen Wassers, aber spärlich in kaltem sich zu lösen, dagegen leicht in Alkohol und fast gar nicht in Aether. Mit Eisenchlorid färbt sie sich dunkelblau, bei Zusatz überschüssigen Ammoniaks hellroth.

Das durch Wechselzersetzung bereitete Silbersalz fällt gallertartig und wird dann krystallinisch, es löst sich in

heissem Wasser, krystallisirt daraus beim Erkalten und besteht bei 100° getrocknet aus $C_9H_7AgO_5$.

Durch starke Kalilauge wird die Säure nicht zersetzt, ebenso wenig durch Natriumamalgam.

Die Lösung der Säure in kaltem Wasser wird durch starke Salpetersäure sofort dunkel gefärbt, nachher wieder hell werdend setzt sie eine krystallisirte Nitrosäure $C_9H_7(NO_2)O_5$ ab. Diese enthält H_2O und verliert es bei 100° C.

2) *Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Meconin.*

Behandelt man ebenso wie oben angegeben das Meconin, so zersplittert es nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Meconin}} + HCl = \underbrace{CH_3Cl}_{\text{Chlormethyl}} + C_9H_8O_4.$$

Letztere Verbindung kann als methylirtes Normal-Meconin betrachtet werden, deshalb nennen sie die Vff. *Methylnormeconin.* Sie krystallisirt wasserfrei in zwei- und eingliedrigen Prismen, löst sich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether. Gegen Eisenchlorid verhält sie sich wie die vorige Säure, Silbersalze reducirt sie; nach der Analyse des Barytsalzes scheint sie einbasig zu sein.

3) *Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Hemipinsäure.*

Die früheren Angaben über die Entstehung der Untergallussäure und der Säure $C_8H_8O_4$ (dies. Journ. a. a. O.) bestätigen die Vff. und nennen letztere *Methyluntergallussäure.* Die Bereitung derselben gelingt am bequemsten durch 3tägige Digestion bei 100° unter Paraffinschicht und die Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin sie nur spärlich löslich ist. Man erhält sie in langen durchsichtigen Prismen wasserfrei. — Das Silbersalz besteht aus $C_8H_7AgO_4$. — Mit verdünnter Salpetersäure liefert sie eine Nitrosäure, $C_8H_6(NO_2)_2O_4 + H_2O$, die in zwei- und eingliedrigen Prismen (Axenverhältniss a : b : c = 1,0122 : 1 : 0,7156) krystallisirt.

4) *Die verschiedenen Krystallformen der Hemipinsäure.*

Wenn die Hemipinsäure aus verdünnter Lösung bei freiwilliger Verdunstung anschiesst, enthält sie $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser $C_{10}H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ und bildet zwei- und eingliedrige Pris-

men mit dem Axenverhältniss a : b : c = 2,521 : 1 : 2,9597. Wenn sie aus übersättigter Lösung sich ausscheidet, enthält sie $1H_2\Theta$ und bildet ebenfalls monokline Prismen mit dem Axenverhältniss a : b : c = 0,5407 : 1 : 1,2620. Wenn sie aus erkaltender Lösung sich absetzt, enthält sie $2H_2\Theta$.

5) *Wirkung der Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Narcotin.*

Erhitzt man unter einer Paraffinschicht Narcotin mit starker Salzsäure im Wasserbad, so scheidet sich das Chlorid einer neuen Base als ölige dicke Masse aus, indem viel Chlormethyl entweicht:

$$\mathrm{\Theta_{22}H_{23}N\Theta_7 + 2HCl = 2\Theta H_3Cl + \Theta_{20}H_{19}N\Theta_7}.$$

Man sondert das Chlorid der neuen Base von der Salzsäure, löst es in Wasser und schüttet es in eine stark salzsaure Lösung, worauf ein Niederschlag entsteht. Es ist nämlich in verdünnter Salzsäure fast gar nicht, in reiner starker dagegen und in reinem Wasser leicht löslich.

Den Niederschlag wäscht man auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure (1 Th. Säure, 9 Th. Wasser), löst ihn hierauf in Wasser und setzt überschüssige Sodalösung hinzu, worin die neue Base sich löst, Narcotin aber nicht. Nachdem so etwaiges Narcotin entfernt ist, wird die Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt, die käsig ausgefällte Base gut gewaschen und wieder in Salzsäure gelöst. Fällt man nun die Lösung partiell durch Soda, so enthält der erste Niederschlag fast allen Farbstoff, das folgende Ausgefällte taugt zur Analyse.

Bei 100° getrocknet führen die Zahlen zur Formel $\mathrm{\Theta_{20}H_{19}N\Theta_7 + {}^1/_2aq}$. Frisch gefällt ist die Base ein weisses amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, leicht in kohlensaurem Natron. Keines ihrer untersuchten Salze (Chlorid, Sulfat, Nitrat) krystallisirt.

Das Chlorid darf nicht mit Wasser gewaschen werden, sonst zersetzt es sich. Es besteht aus $\mathrm{\Theta_{20}H_{19}N\Theta_7HCl}$.

Das Sulfat wurde bereitet durch Lösen der Base in Schwefelsäure (1 Th. und 3 Th. Wasser) und Ausgiessen in Wasser, Waschen des Niederschlags, Wiederlösen in heissem Wasser und Sammeln des successiv sich Abscheidenden. Es besteht aus $\mathrm{(\Theta_{20}H_{19}N\Theta_7)_2S\Theta_4}$.

Diese Base nennen die Vff. *Methyl-Nornarcotin*, weil sie ihrer Zusammensetzung nach als das methylirte Product eines normalen Narcotins, $C_{19}H_{17}NO_7$, erscheint. Ueber dieses und eine andere Base erfolgen später Mittheilungen.

XXXV.

Ueber die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}.

Die früher (dies. Journ. **104**, 45) erwähnten Versuche über die Oxydation der genannten Kohlenwasserstoffe hat C. Schorlemmer weiter fortgesetzt und theilt deren Resultate mit (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 102, p. 372).

Es wurden die betreffenden Kohlenwasserstoffe in einer mit sehr langem Hals versehenen Flasche mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. so lange erhitzt, als noch rothe Dämpfe auftraten, dann die Flüssigkeit in einer Retorte destillirt, um den unangegriffenen Kohlenwasserstoff zu entfernen, und schliesslich im Wasserbad erwärmt, so lange noch Salpetersäure entwich. Der syrupsdicke Rückstand setzte beim Erkalten eine krystallisirte Säure ab, die sich in Wasser unter Abscheidung eines gelben Oels löste. Am besten befreit man die Krystalle vom Oel durch Waschen mit kaltem Aether, worin sie sehr wenig, das Oel sehr reichlich sich lösen.

Die auf diese Weise aus dem *Octylhydrür* und *Diamyl* gewonnene Säure schmolz bei 180° und hatte alle Eigenschaften der *Bernsteinsäure*.

Die aus dem *Hexylhydrür* resultirende Säure war noch mit dem Oel verunreinigt und begann bei 120° zu schmelzen, hatte übrigens auch die Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Es wurden aus den Säuren ihre Kalk- und Silbersalze dargestellt. Das Kalksalz schoss in kleinen Nadeln an und enthielt

	aus Diamyl	aus Hexylhydrür	Ber.
Wasser . . .	9,8	9,4	10,3
Kalkerde . . .	32,6	33,3	32,3

Die aus den Kalksalzen bereiteten Silbersalze enthielten

	aus Hexylhydrür		aus Octylhydrür	aus Diamyl	Ber.
Silber	62,3	61,1	64,6	64,7	65,06

Das gelbe Oel ist stickstoffhaltig, nicht unzersetzt flüchtig, wird durch Kali verharzt, durch rauchende kochende Salpetersäure in ein weisses Pulver verwandelt, welches bei Wasserzusatz krystallisirt. Auch aus Alkohol krystallisirt es. Zur Analyse war nicht genug da. Ueberhaupt war die Ausbeute an Bernsteinsäure sehr schwach.

Bei jenem Process entstehen neben der Bernsteinsäure auch noch Nitrile und fette Säuren. Der Vf. hat nur die aus dem Diamyl entstehenden untersucht und schliesst aus dem Siedepunkt (230—235°), dass das Nitril Capronitril sei, die fetten Säuren aber nach den verschiedenen Silbersalzen aus einem Gemenge von Oenanthylsäure, Valeriansäure und wahrscheinlich Capronsäure bestanden.

Gleichzeitig hat der Vf. auch die Oxydationsproducte untersucht, welche der aus Petroleum dargestellte Amylalkohol liefert. Durch Behandlung mit Kalibichromat und Schwefelsäure giebt er ein saures Destillat, welches mit Soda neutralisirt ein neutrales Oel und Natronsalze der Valerian- und (etwas) Essigsäure liefert. Das neutrale Oel, wiederum der Oxydationsmischung ausgesetzt, gab ein bei 95—105° destillirendes Oel von angenehmen Fruchtgeruch, welches mit Natronbisulfit krystallisirte und nahezu die Zusammensetzung $\mathrm{C_5H_{10}O}$ besass. Der Vf. hält dies für ein Aceton, vermischt mit ein wenig Amylacetat, vermag aber über deren Entstehung keine Vermuthung aufzustellen.

XXXVI.

Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten.

Von

Dr. Perls,

Privatdocenten und Prosector am Pathologischen Institute zu Königsberg.

Unsere Kenntnisse von dem Ursprunge der im thierischen Körper normaler und abnormer Weise vorkommenden Pigmentirungen sind noch mangelhaft; jedoch waren die vielfachen in neuerer Zeit darüber angestellten Untersuchun-

gen nicht ganz unergiebig. Die genaueren mikroskopischen und mikrochemischen Beobachtungen von Bruch *) und Virchow **) haben unzweifelhaft dargethan, dass in sehr vielen, pathologischen, Fällen die Pigmentirungen durch Umwandlung von Blutfarbstoff entstehen; und es hat sich hauptsächlich in Folge dieses directen Nachweises die Ansicht, die jene beiden Forscher aussprachen, verbreitet, dass nämlich fast alle Pigmentirungen diesen Ursprung haben; eine Ansicht, welche durch die zahlreichen Untersuchungen des letzten Decenniums über die Entstehung des Gallenfarbstoffs aus Blutfarbstoff eine wesentliche Stütze erhalten hat. Als entschieden autochthon — d. h. an Ort und Stelle und ohne Umwandlung eines anderen Farbstoffs — entstehend werden im Allgemeinen nur jene Pigmentirungen angesehen, die von Fettanhäufungen herrühren und den einzelnen Fettmolekülen selbst zukommen. Auch auf die beiden intensivsten Pigmentirungen normaler Organe, das schwarze Lungen- (und Bronchialdrüsen-) pigment der Erwachsenen und auf das Melanin der Chorioidea des Auges wurde jene Anschauung übertragen. Sie entbehrt jedoch für das letztere eines jeden Beweises, während andrerseits das Vorkommen des Augenpigments bei Thieren mit weissem Blute, und der Umstand, dass man in dem Chorioideal-Gewebe stets nur das fertige schwarze Pigment sieht — selbst beim Zurückgreifen auf den embryonalen Zustand —, nie Uebergangsstufen, eher für eine autochthone Bildung (durch metabolische Thätigkeit der Zelle oder wie man es sonst nennen will) desselben spricht. Entschieden zurückweisen können wir jetzt aber jene Annahme, dass das gewöhnliche schwarze Lungenpigment umgewandelter Blutfarbstoff ist; die Beobachtungen von Zenker, Kussmann, Knauff etc. ***) haben auch in Deutschland gezeigt, was in England Pearson schon 1813 lehrte und namentlich von Thompson und Marshall aufrecht

*) Bruch, Unters. zur Kenntniss des körnigen Pigments. 1844.

**) Virchow, die pathologischen Pigmente; Virchow's Archiv. Bd. 1. 1847.

***) Cf. Deutsches Archiv für klinische Medicin, Bd. 2, 1866 und Virchow's Archiv 1867, 39, 442.

erhalten wurde, dass dasselbe zum grössten Theile aus mit der Inspirationsluft in die Lungen hineingelangten Kohlen-, Eisen- etc. Partikelchen besteht. — Was die pathologischen Pigmentirungen betrifft, so liegen für deren Bildung folgende Möglichkeiten vor:

1) Sie entstehen autochthon, und zwar entweder als gefärbtes Fett (vielleicht auch Eiweisskörper), oder als wirkliche Pigmentkörper, analog dem Chorioideal-Pigmente;

2) durch Umwandlung vorhandener Farbstoffe, namentlich des Blutfarbstoffs und des Gallenfarbstoffs;

3) das Pigment ist von aussen eingeführt;

4) es bildet sich Schwefeleisen bei der Fäulniss der Gewebe, oder bei Entwicklung von HS im Darmkanal.

Die letzterwähnten Färbungen (durch FeS) bezeichnen wir nach dem Vorgange von J. Vogel *) als pseudomelanotische, und als charakteristische Reaction zur Unterscheidung derselben von den übrigen, eigentlichen Melanosen, empfahl Grohe **) die Fällung des Eisens durch Blutlaugensalz. In einer Mittheilung: „Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten".***), zeigte ich, dass es falsch wäre, ein jedes Pigment, welches diese Reaction giebt, für Schwefeleisen zu halten, dass vielmehr eine ganze Gruppe wirklicher pathologischer Pigmente eisen-*oxyd*-haltig ist, und diesen Gehalt durch Bildung von Berliner Blau bei Gegenwart von Ferrocyankalium und freier Säure zu erkennen giebt.

Durch die, grösstentheils mikrochemisch angestellte, Untersuchung einer grossen Zahl verschiedener pigmentirter Gewebe, kam ich zu dem Wahrscheinlichkeitsschlusse, dass diese Reaction — in ganz anderer Weise, als Grohe meinte — für gewisse Pigmente charakteristisch sein dürfte, und dass sie uns innerhalb gewisser Grenzen über den Ursprung derselben Aufschluss zu geben vermöchte. Durch zahlreiche Untersuchungen, die auf Herrn Prof. v. Recklinghausen's Ver-

*) Vogel, pathol. Anatomie des menschl. Körpers, 1845, p. 165.
**) Virchow's Archiv, Bd. 20.
***) Virchow's Archiv 39, 42.

anlassung von Kulenkampff*) angestellt sind, sind meine damaligen Angaben im Wesentlichen, ja was die einzelnen Fälle betrifft mit überraschender, und für die Brauchbarkeit der Reaction besonders sprechender Uebereinstimmung, bestätigt worden.

Es ergab sich nämlich, dass — abgesehen von der 3. und 4. Classe der pathologischen Pigmentirungen, die keiner weiteren Besprechung bedürfen — alle jene pathologischen Pigmente, die mikroskopisch aus kleinen rundlichen Körnern von goldgelber bis schwarzer Farbe bestehen, und die wir als „*körniges* Pigment" bezeichnen, überall dann die Reaction deutlich gaben, wenn ihre Entstehung aus ergossenem oder stagnirtem Blute aus anderen Gründen klar war, namentlich bei chronischen mit Blutergüssen verbundenen Entzündungen; dass dagegen durch Umwandlung von Blutfarbstoff entstandene Färbungen die Reaction nicht gaben, wenn der Farbstoff noch nicht die körnige Beschaffenheit angenommen hat, oder wenn das Mikroskop — oft erst bei starker Vergrösserung — zeigt, dass er aus Hämatoidinkrystallen bestand. Die blaue Färbung trat fast immer in den betreffenden Fällen sehr scharf ein, und man konnte unter dem Mikroskop, während die Reaction vor sich ging, genau beobachten, welche Moleküle derselben unterliegen; Alkalien zersetzen den blauen Niederschlag augenblicklich, Oxalsäure löst ihn nicht. Dieses letztere negative Verhalten glaube ich jetzt durch das Vorhandensein von Eiweisskörpern in dem blauen Niederschlage erklären zu können. Setzt man nämlich zu einer alkalischen Eiweisslösung Ferrocyankalium, Eisenchlorid und Salzsäure, so ist der entstehende Niederschlag umsoweniger in Oxalsäure löslich, je reichlicher die relative Eiweissmenge darin ist; hat man aus jener Eiweisslösung das Eiweiss durch Eisenchlorid und Salzsäure gefällt und diesen Niederschlag durch Zusatz von Ferrocyankalium blau gefärbt, so nimmt Oxalsäure das Berliner Blau gar nicht aus demselben auf.

Diejenigen Fälle ferner, in welchen die Reaction am *kör-*

*) Kulenkampff, über den Nachweis von Eisen in verschiedenen Pigmenten. Inaug.-Dissert. Würzburg 1868.

nigen Pigmente nicht eintrat, waren durchweg solche, in denen entweder eine andere Abstammung als aus Blutfarbstoff (aus Gallenfarbstoff, pigmentirtes Fett) als sicher anzunehmen ist, oder mindestens die Abstammung aus Blutfarbstoff durchaus nicht bewiesen ist. Zu diesen letzteren rechne ich namentlich das Pigment der melanotischen Geschwülste, sowie nach dem Obigen das der Chorioidea; an beiden haben wir eine Reaction erhalten (Kulenkampff fand auch das Chorioidealpigment eines 2 Zoll langen Kaninchenembryo reactionslos). Ich möchte daher auch das Pigment der melanotischen Geschwülste vorläufig als autochthones bezeichnen, bemerke jedoch, dass natürlich auch in einer melanotischen Geschwulst aus gelegentlichen Blutextravasaten reactionsfähige Pigmente entstehen können; in der Chorioidea habe ich ein gleichzeitiges Bestehen beider Pigmentformen erst kürzlich beobachtet. Ebenso dürfte nach unseren Beobachtungen das bei der Bronzekrankheit auftretende Pigment als autochthones zu betrachten sein.

Dass nun farbige Fette, Gallenfarbstoffe und Hämatoidinkrystalle die Berliner-Blau-Reaction nicht geben, ist natürlich, da sie eisenfrei sind. Das Melanin der Geschwülste und der Chorioidea ist dagegen eisenhaltig; dass es nichtsdestoweniger an Blutlaugensalz das Eisen nicht abgiebt, diese Eigenschaft theilt es mit dem Hämoglobin des Blutes *), und auch für dieses muss es noch ferner dahingestellt bleiben, ob die Reactionslosigkeit darauf beruht, dass das Eisen metallisch, als Elementarbestandtheil, darin enthalten ist, oder als Eisenoxyd, aber in einer eigenthümlich festen Verbindung. In den Pigmenten, die die Reaction geben, ist es entschieden als Eisenoxyd vorhanden. Kulenkampff **) meint zwar: „Endlich giebt das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Eisenreaction, wie mir scheint, vorläufig noch gar keinen Aufschluss, weder über die Rolle, welche das Eisen bei der Pigmentbildung spielt, noch über die Natur der chemischen Verbindung, in der es an den Pigmenten haftet. Höchstens

*) Cf. meine Angaben, a. a. O. p. 44.

**) a. a. O. p. 24.

kann man sagen, dass sie eine weniger feste sein muss als die mit dem Hämoglobin. Dagegen ist kaum nothwendig, es sich in der Form von Eisen-*Oxyd* zu denken, wie Perls das gethan zu haben scheint.“ (Gethan hat!) „Denn die Reaction würde auch wohl eintreten, wenn es etwa als metallisches Eisen gebunden wäre.“ Doch ist diese Bemerkung nicht genügend überlegt. Würde erst während der Reaction die Oxydation — und Eisenoxyd muss doch dazu vorhanden sein — des Eisens stattfinden, so müsste erstens das rothe Blutlaugensalz kräftiger wirken als das gelbe, da zunächst Eisenoxydul entstände; ich habe aber schon am Schlusse meiner ersten Mittheilung bemerkt, „in manchen Fällen, in denen das gelbe Blutlaugensalz wirksam war, war es allerdings auch das rothe, letzteres zuweilen auch in grösserer Ausdehnung; aber es ist mir kein Fall vorgekommen, wo das rothe Salz wirksam war bei Unwirksamkeit des gelben;“ und ich habe erst kürzlich wieder Gelegenheit gehabt, an einer hämorrhagisch entzündeten Cystenwand zu beobachten, wie das Pigment auf Ferridcyankalium kaum reagirte, auf Ferrocyankalium augenblicklich und stark. Zweitens aber müsste man während der Einwirkung des Reagens eine Gasentwicklung bemerken; ich habe dieselbe aber nur selten beobachtet, und zwar wenn Kalksalze vorhanden waren, wo sich also nicht H sondern CO_2 entwickelte; und ebenso schreibt Kulenkampff betreffs einer Gasentwicklung nur (S. 17): „Conc. HCl wandelte die schwarzen Massen rasch in gelbe um..... Stellenweise entwickelten sich dabei Gasblasen, und einmal schossen am Rande des Schwarzen lange Nadeln (Gypskrystalle) an. (Etwas Aehnliches beobachtete ich ausserdem nur noch zweimal in anderen Organen).“ Nehmen wir nun an, dass das Eisen im Blutfarbstoff metallisch enthalten ist, so dürfte es sich also bei des letzteren Umwandlung zu körnigem Pigment um eine Oxydation handeln; und als Bedingung für die Bildung krystallinischen Pigments (Hämatoidins) dürften wir die Möglichkeit der vollständigen Abtrennung des gebildeten Eisenoxyds anzusehen haben. Für jedes reagirende körnige Pigment können wir annehmen, dass es direct aus Blutfarbstoff entstanden ist, wenn wir Ein-

führung eisenhaltiger Stoffe von aussen und Schwefeleisenbildung ausgeschlossen haben, und vorausgesetzt, dass nicht auch das Melanin der Chorioidea und der melanotischen Geschwülste gelegentlich eine ähnliche Umwandlung mit Freiwerden von Eisenoxyd erfahren kann (wovon ich bisher nichts beobachtet habe, obwohl ich darauf achtete). Jedes nicht reagirende körnige Pigment möchte ich dagegen als nicht direct aus Blutfarbstoff, sondern entweder aus Gallenfarbstoff (und damit natürlich indirect aus Blutfarbstoff), aus Fetten, oder autochthon entstanden ansehen. Diese letztere Bezeichnung „autochthon", um noch einmal darauf zurückzukommen, betrachte ich nur als eine vorläufige, vor weiterer Kenntniss des Vorgangs brauchbare; die Möglichkeit, dass auch das Melanin einmal als Abkömmling des Hämoglobins nachgewiesen wird, ist gewiss nicht abzustreiten, nur muss dann der Modus der Umwandlung — ebenso wie ja auch der uns unbekannte der Gallenfarbstoffbildung — ein anderer sein, als der für jene reactionsfähigen Blutpigmente, namentlich durch Virchow nachgewiesene.

XXXVII.

Einwirkung der salpetrigsauren Salze auf das Blut.

Ueber diesen Gegenstand theilt A. Gamgee folgendes mit (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 102, p. 339).

Unter dem Einfluss salpetrigsaurer Salze färbt sich arterielles Blut chocoladebraun. Gleichzeitig werden die Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins sehr schwach und ein neuer Streifen an derselben Stelle, wo der des sauren Hämatins liegt, tritt auf. Zusatz von Ammoniak zu solchem Blut führt die rothe Farbe wieder zurück und giebt Anlass zu einem neuen Spectrum, in welchem die normalen Blutstreifen wieder besser sichtbar sind, jedoch begleitet von einem schwachen und verwaschenen Absorptionsstreifen im Orange. Daraus schliesst der Vf., dass die durch das Ammoniak hervorgerufene Aenderung des optischen Verhaltens nicht auf einer Zersetzung des durch die Nitrite gebildeten Körpers beruhe,

denn bei Neutralisirung der ammoniakalischen Flüssigkeit kehrt das ursprüngliche Spectrum wieder. Wenn Schwefelammon oder Eisenoxydullösung zu einem Blut gesetzt wird, welches mit Nitriten behandelt war, so verschwindet der Effect von deren Wirkung und die Flüssigkeit zeigt das Spectrum des oxydirten Blutfarbstoffs auch bei völligem Ausschluss atmosphärischer Luft. Die fortgesetzte Wirkung der reducirenden Substanz führt dann zur Reduction des Blutfarbstoffs, welcher mit Luft geschüttelt wiederum das normale Blutspectrum darbietet. Es scheint demnach, als ob Nitrite den Blutfarbstoff nicht zersetzen, noch auch den mit ihm lose verbundenen Sauerstoff austreiben.

Das mit Nitriten behandelte Blut absorbirt weit weniger Sauerstoff als das normale Blut.

Wenn mit Luft geschütteltes Blut mit Nitriten behandelt und hernach mit Kohlenoxyd eine Zeitlang geschüttelt wird, so enthält das hierauf analysirte Gas keinen Sauerstoff. Bei diesen Versuchen bediente sich der Vf. Sprengel's Quecksilberpumpe, mittetst deren beim Kochen im Vacuo die Gase aus dem Blut innerhalb 25—30 Minuten zu entfernen sind. Es zeigte sich, dass auf diese Weise das mit Nitriten behandelte Blut beim Kochen im Vacuo sehr viel weniger Sauerstoff ausgab und in dem Maasse weniger, je länger die Behandlung mit Nitriten stattgefunden hatte.

Obwohl das mit Nitriten behandelte Blut bis zu einem grossen Belang sein Vermögen Sauerstoff zu absorbiren eingebüsst hat, behält es doch die Eigenschaft des normalen Bluts, atmosphärischen Sauerstoff zu ozonisiren. Denn es reagirt auf Guajakpapier und entwickelt mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff.

Die Veränderung der optischen Eigenschaften des Bluts beruhen auf der Bildung von Verbindungen des Nitrits mit Oxyhämoglobin. Diese Verbindungen besitzen, mit Ausnahme der des Silbernitrits, dieselbe Farbe, Krystallform und dasselbe Spectralverhalten. Der Vf. stellte dergleichen Verbindungen dar mit Natron-, Kali-, Silber- und Amyläthernitriten und beobachtete, dass die Menge des mit Oxyhämoglobin in Verbindung tretenden Nitrits beträchtlich variirt.

Man kennt bis jetzt Verbindungen des Hämoglobins mit Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd, welche untereinander isomorph sind. In jeder dieser Verbindungen hat augenscheinlich das sauerstofffreie Hämoglobin je 1 Mol. der drei Gase gebunden und die Verbindung mit Sauerstoff ist am wenigsten, die mit Stickoxyd am meisten beständig. Alle diese, besonders die Sauerstoffverbindung, stehen an der Grenzlinie von chemischen und physikalischen Vereinigungen, was man so Molekularverbindungen zu nennen pflegt. Wie andere dieser Art schwanken sie in ihrer Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen und werden von Umständen beeinflusst, die keine Einwirkung auf wirklich chemische Verbindungen ausüben.

Dass ein Körper von so complicirter Molekularstructur wie Hämoglobin zahlreiche Anhaftungspunkte darbietet, um sich mit solchen Stoffen wie Nitriten zu verbinden, ist nicht unwahrscheinlich, ebensowenig ist es auffallend, dass hier wie in anderen ähnlichen Fällen von Molekularverbindungen, z. B. denen der Salze mit Krystallwasser, des Zuckers mit Basen, des Eiweisses mit Metalloxyden, der zusammengesetzten Ammoniake mit Jod etc. die Menge des zum Hämoglobin hinzugetretenen Stoffs innerhalb weiter Grenzen wechselt.

Die Versuche Hoppe-Seyler's und Preyer's, obwohl in einigen Punkten abweichend, scheinen zu beweisen, dass auch Cyanwasserstoff sich mit Oxyhämoglobin zu verbinden im Stande ist, und zwar zu einem isomorphen Körper, der jedoch ein anderes Spectralverhalten darbietet und keinen Sauerstoff zu absorbiren vermag. Dieser Körper scheint auch nicht atmosphärischen Sauerstoff ozonisiren zu können, was befremdlich ist, da die anderen Verbindungen mit Kohlenoxyd, Nitriten u. s. w. dies zu thun im Stande sind.

XXXVIII.

Ueber Tetraphosphorsäureamide.

Im Nachstehenden theilen wir die Angaben J. H. Gladstone's über einige Amide mit, welche, so viel man weiss, nur durch Einwirkung von Wasser auf die Amide des Phosphoroxychlorids entstehen (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, p. 261).

Die weisse Masse, welche durch Sättigung von $PCl_3\Theta$ mit trocknem Ammoniakgas sich bildet, löst sich bis auf ein wenig Pyrophosphotriaminsäure vollständig in Wasser. Alkohol fällt aus dieser Lösung bald eine klebrige Flüssigkeit, bald eine halb feste, bald eine flockige Substanz und diese enthält mehr als zwei verschiedene Verbindungen. Für die flüssige und die halbfeste Verbindung glaubt der Vf. bestimmte Formeln aufstellen zu können.

Die flüssige Verbindung, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederfällen mittelst Weingeist gereinigt, ist im Vacuo schwer von allem Wasser zu befreien und zerfällt durch kochende Salzsäure in gewöhnliche Phosphorsäure und Salmiak. Die Atome von P und N stehen in dem Verhältniss von 4 : 5, darum gebührt ihr die Formel $P_4N_5H_{17}\Theta_{11}$. Sie verbindet sich mit Ammoniak zu einer in Alkohol unlöslichen Flüssigkeit und giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge, in denen jedoch immer weniger als 5 At. Stickstoff enthalten sind. Es scheinen daher die Elemente des Ammoniaks weniger fest gebunden zu sein und da schon kalte Kalilauge in der Lösung Ammoniakgeruch veranlasst, so glaubt der Vf. sie als ein saures Ammoniumsalz von der Formel $P_4(NH_2)_2(NH_4)_3H\Theta_{11}$ ansehen zu dürfen.

Als diese flüssige Säure ein Jahr lang unter Weingeist gestanden, schossen Krystalle an, die das Ammoniaksalz einer unbekannten Säure enthielten, aber beim Lösen und Abdampfen sich in gewöhnliches phosphorsaures Ammoniak verwandelten.

Die *feste Säure* erhält man, wenn die flüssige Verbindung mit einem Metallsalz gefällt und der Niederschlag durch eine Säure zerlegt wird. Aber zweckmässiger ist es, das Gemisch der Säuren mit grossem Ueberschuss einer Mineralsäure zu

versetzen, mit Alkohol zu fällen und diese Operation so oft zu wiederholen, bis die flockige Substanz immer spärlicher in Wasser löslich und getrocknet ganz zerreiblich wird. Dieses ist ein Zersetzungsprocess, wie der erste, und liefert eine Verbindung von der Formel $P_4(NH_2)_4H_2\Theta_9$. Auch durch Kochen mit Wasser oder Behandlung mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien lässt sich diese Verbindung aus dem flüssigen Säuregemenge darstellen. Die Art der Entstehung ist so zu veranschaulichen

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + HCl = NH_4Cl, 2H_2\Theta, P_4N_4H_{10}\Theta_9$ (Tetraphosphotetraminsäure),

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + KH\Theta = NH_3, 3H_2\Theta, P_4N_4H_9K\Theta_9$ (Kalisalz der Tetraphosphotetraminsäure),

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + 2H_2\Theta = P_4N_4H_9(NH_4)\Theta_9$ (Ammoniaksalz der Tetraphosphotetraminsäure).

In Wirklichkeit finden aber auch secundäre Zersetzungen nebenher statt, z. B.

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + HCl = NH_4Cl, H_2\Theta, 2(P_2N_2H_6\Theta_5)$ = Pyrodiaminsäure, auch

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + 2H_2\Theta = P_2N_2H_6\Theta_5 + P_2N_3H_7\Theta_4$ = Pyrodi- + Pyrotriaminsäure.

Das Endresultat ist wahrscheinlich das Zerfallen in Ammoniak und Pyrophosphorsäure, die durch Aufnahme von Wasser in gewöhnliche Phosphorsäure übergeht.

Die feste Tetraminsäure verbindet sich mit Basen und kann davon unverändert abgeschieden werden. Das Ammoniumsalz ist fest und durch Alkohol fällbar. Es scheint zweierlei Ammoniaksalze zu geben. Eben so zwei Silbersalze, von denen das eine weiss, das andere gelblich ist. Letzteres hat die Zusammensetzung $P_4N_4H_4Ag_6\Theta_9$.

Eine *in Wasser unlösliche* Verbindung, vom Vf. *Tetraphosphopentazotsäure* genannt, entsteht, wenn Phosphoroxychlorid mit Ammoniak schnell gesättigt und eine Zeitlang über 200° C. erhitzt wird. Wasser hinterlässt alsdann die Verbindung $P_4N_5H_9\Theta_7$, welche sowohl von selbst allmählich, als auch durch Kochen mit Wasser sofort in andere Aminsäuren zerlegt wird.

Von dieser Säure hat der Vf. das Ammoniumsalz,

$P_4N_5H_8(NH_4)\Theta_7$, das Kaliumsalz, $P_4N_5H_5K\Theta_7$, auch das Kupfer-, Blei- und Silbersalz untersucht, letztere drei stimmen nicht mit der Formel der Säure überein, das aus neutraler oder schwach saurer Lösung gefällte gelblichbraune Silbersalz hat vielmehr die Formel $P_4N_4H_4Ag_2\Theta_7$.

Die Tetraphosphopentazotsäure kann aus ihren Salzen nicht wieder durch Säuren abgeschieden werden, ohne dass sie sich in Tetramin- und Diaminsäure zerlegt.

Schliesslich bemerkt der Vf., dass die Untersuchung über diese Verbindungen noch sehr unvollständig sei und dass es selbst zweifelhaft erscheine, ob die P_4N_5 enthaltenden Substanzen nicht Gemenge sind.

Die theoretischen Ableitungen versinnlicht der Vf. in folgender Weise.

Die früher erörterten Säuren haben die Constitution

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}P(H\Theta)_2\Theta\\P(H\Theta)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Pyrophosphorsäure}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}P(NH_2)(H\Theta)\Theta\\P(NH_2)(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Pyrophosphodiaminsäure}}.$$

Letztere entsteht aus dem niedrigeren Amid des Phosphoroxychlorids durch zwei vielleicht gleichzeitig verlaufende Processe bei Einwirkung von Wasser:

$$2P(NH_2)Cl_2\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)Cl\Theta\\P(NH_2)Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta,$$

$$\left.\begin{matrix}P(NH_2)Cl\Theta\\P(NH_2)Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)H\Theta\Theta\\P(NH_2)H\Theta\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Es können ferner 2 Atome des niedrigeren Chloramids sich mit Wasser so umsetzen:

$$2\left(\left.\begin{matrix}P(NH_2Cl\Theta\\P(NH_2Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\right) + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}P(NH_2)Cl\Theta\\P(NH_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}P(NH_2)\Theta\\P(NH_2)Cl\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$$

und die letzte Verbindung giebt mit Wasser 2HCl und Tetraphosphotetraminsäure, d. h.

$$P_4(NH_2)_4H_2\Theta_9 = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}P(NH_2)(H\Theta)\Theta\\P(NH_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}P(NH_2)\Theta\\P(NH_2)(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Letztere kann auch aus dem höher amidirten Oxychlorid so bereitet werden:

$$2P(NH_2)_2Cl\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2HCl + \left.\begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta;$$

$$2\begin{pmatrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{pmatrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2NH_3 + \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}P(NH_2)\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta =$$

Hypothetisches Hexamid, welches durch Aufnahme von $2H_2\Theta$ in $P_4(NH_2)_4(NH_4)\Theta_9$ d. h. tetraphosphotetraminsaures Ammonium übergeht. Diese Tetrasäure aber muss das 4. Amid der Säure Fleitmann's und Henneberg's $P_4(H\Theta)_6\Theta_7$ sein.

Aus dem Hexamid kann man ferner die Entstehung von $P_4N_5H_{17}\Theta_{11}$ ableiten, wenn man zu jedem Phosphoratom $H_2\Theta$ addirt, und die Entstehung von $P_4N_5H_9\Theta_7$, wenn man zum Hexamid HCl addirt und von der Summe NH_4Cl abzieht. Endlich geht $P_4N_5H_9\Theta_7$ durch Silbernitrat unter Entweichung von NH_3 in die Verbindung $P_4(NH_4)Ag_2\Theta_7$ über.

Aus dem Bisherigen resultiren für die Phosphorsäuren folgende rationelle Formeln:

Gewöhnliche Phosphorsäure . . . . . $P(H\Theta)_3\Theta$,

Metaphosphorsäure . . . . $P\begin{pmatrix}H\Theta\\\Theta\end{pmatrix}\Theta$,

Pyrophosphorsäure . . . . $\left\{\begin{matrix}P(H\Theta)_2\Theta\\P(H\Theta)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$,

Fleitm.-Henneb. Tetraphosphorsäure . $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}P(H\Theta)_2\Theta\\P(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}P(H\Theta)\Theta\\P(H\Theta)_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$.

XXXIX.

Ueber das Verschlucken von Gasen durch Metalle.

Die neueren Versuche Th. Graham's über diesen Gegenstand haben bemerkenswerthe Thatsachen zu Tage gefördert (Proceed. Roy. Soc. 16, No. 103, p. 422).

Wenn eine Zinkplatte in verdünnter Schwefelsäure steht, so verschluckt sie von dem an ihr frei werdenden Wasserstoff nichts, bringt man aber dazu ein dünnes Palladiumblech und zwar in Berührung mit dem Zink, so saugt das Palladium bei 12° C. in 1 Stunde sein 173faches Volum an Wasserstoff in sich auf. Noch auffälliger wurde die Absorption, wenn man Palladium zur negativen Elektrode in einer sechszelligen Bunsen'schen Batterie mit angesäuertem Wasser machte; dann erschien in den ersten 20 Secunden gar kein Wasserstoff und schliesslich hatte das Palladium sein 200,4-faches Volum Wasserstoff aufgenommen.

Obwohl das Gas das Palladium ganz durchdrungen haben muss, so hat ersteres doch gar keine Neigung das Metall zu verlassen, denn eine so beladene Palladiumplatte, gewaschen, mit einem Tuch abgerieben und in ein luftleeres Glas eingeschmolzen, hatte nach 2 Monaten nicht eine Spur Gas abgegeben, das Vacuum war vollständig geblieben. Erst bei 100° und darüber wurden 333 Vol. abgegeben. Ferner drang durch einen hohlen Palladiumcylinder, der als negative Elektrode diente, keine Spur Wasserstoff ins Innere, obwohl man letzteres durch einen Sprengel'schen Aspirator evacuirte.

Augenscheinlich ist der verschluckte Wasserstoff kein Gas mehr, wie man auch seinen physikalischen Zustand sich vorstellen möge.

Der absorbirte Wasserstoff wird leicht vom Palladium abgegeben, sobald man dessen Stellung in der Batteriezelle umkehrt, und an der Atmosphäre wird das Metall manchmal heiss in Folge der Oxydation des Wasserstoffs.

Platin nimmt in einer voltaischen Zelle etwa sein 2,19-faches Volum Wasserstoff auf und verliert es auf ähnliche Weise wie Palladium, durch Hitze kurz unter der Rothgluth, leicht durch Umkehrung in der Zelle.

Weiches Eisen nimmt in verdünnter Säure 0,57 Vol. Wasserstoff auf und dieses entweicht selbst im Vacuo erst nahe bei Rothgluth. Es lässt sich schliessen, dass Eisen in der Kälte nicht vom Gas durchdrungen wird.

Positive Elektroden nehmen niemals Sauerstoff auf. Ein Platinblech, welches als solche mehrere Stunden gedient

hatte, gab beim Erhitzen im Vacuo eine Spur Kohlensäure, keinen Sauerstoff.

Die bekannte Eigenschaft des Platinschwamms, Wasserstoff zu entzünden, scheint nur vom Einfluss des Metalls auf den verschluckten Wasserstoff abzuhängen. Der Wasserstoff scheint polarisirt und seine Anziehung zum Sauerstoff beträchtlich erhöht zu sein. Wenn man das Gasmolekül des Wasserstoffs als Association zweier Atome betrachtet, so ist es die Anziehung des Platins zum negativen Atome, welche letzteres an das Platin kettet, es ist die Tendenz zur Bildung eines Platinhydrürs vorhanden. Demnach ist das Wasserstoffmolekül polarisirt, d. h. mit seinem positiven Atom nach auswärts gekehrt und dieses hat eine lebhaftere Affinität zum Sauerstoff. Allerdings sind die beiden Atome Wasserstoff untrennbar ein Molekül, aber man kann sich denken, dass ein solches weggenommenes Atom durch ein anderes von nebenliegenden Molekülen ersetzt wird. Man muss nur annehmen, dass ein Paar neben einanderliegender Wasserstoff-Moleküle zusammen auf ein einziges Molekül des äusseren Sauerstoffs wirken.

Auf ähnliche Weise erklärt sich die katalytische Wirkung des Platins gegen Alkohol, Aether u. s. w.

Das Schmiedeeisen enthält von seiner Bereitung her eine ziemliche Menge Kohlenoxyd verschluckt (es kann bis zu 4 Vol. aufnehmen, weit mehr als vom Wasserstoff). Befreit man es von diesem Gas und lässt durch ein Eisenrohr ins Vacuum Kohlenoxyd treten, so passirt durch das Rohr von 1,7 Mm. Dicke nicht merklich an Gas, bis die Temperatur die volle Rothgluth erreicht hat, dann gehen pro Minute 0,284 C.C. durch den Quadratmeter.

Palladiumschwamm nahm 655 Vol. Wasserstoff auf und gab nichts davon im Vacuo ab, bis die Temperatur nahe auf 100° gebracht wurde. Gehämmertes Palladium nahm ebenso viel auf. Am wirksamsten aber ist dieses Metall, wenn es aus seiner Chloridlösung (mit 1,6 p.C.) durch den Strom in Gestalt von compactem Metall gefällt wird. Eine einzige Zelle schlägt es in glänzenden Blättern auf dünnem Platindraht nieder, von welchem sie nach einiger Zeit abfallen.

Die dem Platin zugekehrte Seite ist weiss metallglänzend, die andere Seite matt dunkel wie Arsen. Solches Palladium enthält keinen verschluckten Wasserstoff; erhitzt man es auf 100° in Wasserstoff und lässt es darin 1 Stunde erkalten, so nimmt es 982,14 Vol. Gas (bei 11° C. und 756 Mm. gemessen) auf. Das ist die grösste Menge absorbirtes Gas. So beladenes Palladium hatte (1,0020 Grm.) an Wasserstoff (0,0073) für 100 Th. der Verbindung 99,277 Palladium und 0,723 Wasserstoff = 1 Aeq. Pd + 0,772 Aeq. H (Pd = 106,5, H = 1). Der Vorstellung einer chemischen Verbindung zwischen beiden steht mancherlei entgegen. Zunächst sieht man keine äusserliche Veränderung am Metall, wie andere Hydrüre zeigen. Man kann aus Palladium ein Hydrür bereiten, wenn man das angesäuerte Sulfat desselben mit unterphosphorigsaurem Natron fällt. Dieses Hydrür ist schwarz pulverig und entwickelt schon bei 0° viel Wasserstoff, indem es schwarzes Palladiumpulver hinterlässt und was sehr auffällig ist, dieses Palladium enthält keinen verschluckten Wasserstoff und absorbirt auch nachmals in Wasserstoff erhitzt keine merkliche Menge des letzteren.

Der Vf. neigt zu der Ansicht, dass dem Durchgang von Wasserstoff durch eine Metallplatte stets die Condensation oder Verschluckung des Gases vorangegangen sein muss; aber die Schnelligkeit des Durchdringens steht nicht im Verhältniss zu dem verschluckten Gasvolum; sonst müsste Palladium mehr bei niederer als bei höherer Temperatur durchdringbar sein.

Eine Mischung von gleichen Raumtheilen Wasserstoff und Kohlensäure wurde durch ein Palladiumrohr von 3 Mm. lichtem Durchmesser und 0,3 Mm. Wandstärke durchgetrieben. Die Aussenfläche des Rohrs, die im Vacuo sich befand, liess in Rothgluth 1017,54 C.C. reines Wasserstoff pro Minute und Quadratmeter Fläche durchschwitzen. Noch schneller war der Durchgang durch ein Palladiumrohr von 1 Mm. Dicke bei einer dem Schmelzpunkt des Goldes nahen Temperatur, nämlich 3992,2 C.C. pro Minute und Quadratmeter, dagegen für 265° C. nur 327 C.C. pro Minute und Quadratmeter. In derselben hohen Temperatur passirten nur 1,86 C.C. Kohlensäure

pro Minute und Quadratmeter, d. h. $^1/_{20000}$ von der Wasserstoffmenge.

Eine Kautschuckplatte von 0,1 Mm. Dicke, die mit Wasserstoff imprägnirt ist, verliert das Gas gänzlich beim Aussetzen an die Luft auch nur während eines Augenblicks; eine Röhre von 2 Mm. Dicke, durch welche 1 Stunde lang Gase geleitet werden, hält von Wasserstoff 0,0113 Vol., von Kohlensäure 0,220 Vol. zurück. Dagegen geht der Wasserstoff schneller hindurch als die Kohlensäure, nämlich in dem Verhältniss von 1 Wasserstoff zu $2^1/_2$ Kohlensäure. Der Diffusionsunterschied dieser Gase ist aber 1 Kohlensäure: 4,7 Wasserstoff. Der schnelle Durchgang des Wasserstoffs durch Kautschuck erklärt sich theilweis durch die Schnelligkeit, mit welcher das Gas an die eine Fläche des Blatts antritt und von der andern Fläche fortgeschafft wird vermittelst Gasdiffusion. Andererseits gehen beide Substanzen durch den Kautschuck vermöge ihrer Diffusion als Flüssigkeiten, und wenn man annimmt, flüssiger Wasserstoff habe ein ebenso viel mal grösseres Diffusionsvermögen gegenüber der flüssigen Kohlensäure, wie die Gase unter einander, so ist der rapide Durchgang des Wasserstoffs durch Kautschuck leicht erklärt.

Diese flüssige Diffusion mag auch beim Durchgang des Wasserstoffs durch weiche Metalle wie Palladium in hoher Temperatur eine Rolle spielen.

Ausser für Wasserstoff und Kohlenoxyd scheinen die Metalle für andere Gase kein merkliches Durchdringungsvermögen zu besitzen.

XL.

Salpeterbildung in den nordwestlichen Provinzen Ostindiens.

Ueber diesen Gegenstand theilt W. J. Palmer, ein Arzt in der bengalischen Armee, folgendes mit. (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 318.)

Eine Menschenkaste, Sorawallahs genannt, macht es zu ihrem Lebensberuf, Salpeter zu sammeln und ihn theils zu

localem Gebrauch (Frostmischungen), theils für den Export zu verkaufen.

Der Sorawallah geht rings um das Dorf und prüft die schmalen oberflächlichen Abzugskanäle, welche aus Oeffnungen in dem Erdwall herauskommen, der gewöhnlich die Wohnungen und Kuhställe der Eingeborenen umgiebt. Wenn er einen dünnen schleierähnlichen krystallinischen Fleck an oder auf dem schwarzen Rand jener kleinen Abzugskanäle entdeckt, so weiss er, dass an oder nahe unter der Oberfläche der ganzen Umgebung viel Salpeter vorhanden ist, und dann schabt er eine ganz dünne Oberflächenschicht ab und trägt sie zu seinem Manufacturplatz. Hier laugt er in irdenen Gefässen die Erde mit Wasser oder auch mit Mutterlauge früherer Operationen aus, giesst die gesättigte Lösung in unglasirte flache Thonschaalen und lässt sie im heissen Wind und Sonnenstrahlen verdunsten. Die angeschossenen Salpeterkrystalle werden ein- oder zweimal umkrystallisirt, die Mutterlauge weiter verdampft und daraus Kochsalz gewonnen. Von Woche zu Woche, von Jahr zu Jahr, ja von Generation zu Generation sammelt der Sorawallah an derselben Stelle, und die Erzeugung von Salpeter findet stets statt, so lange der Ort bewohnt ist, auch in abnehmender Menge noch einige Jahre, nachdem er verlassen ist. Der Zwischenraum zwischen jeder neuen Sammlung wechselt je nach verschiedenen Localitäten und Jahreszeiten zwischen 1, 7, 10 und mehr Tagen.

Der Salpeter findet sich in den von den Gebirgsketten am weitesten entfernten Ebenen am reichlichsten. Hier besteht der Boden aus einem sehr gleichförmigen Alluvium oder Flusssand, welcher bis auf 200 Fuss Tiefe nur hier und da mit dünnen Thonlagern (ehemaligen Flussbetten) und noch seltner mit sogenannten Kunkurs durchsetzt ist. Diese sind zerreibliche steinige Knoten, aus Sand, mit einer Hülle von kohlensaurem Kalk umgeben, bestehend; sie enthalten 15—70 p.C. $\dot{C}a\ddot{C}$ *). Die Betten des Kunkur liegen in hori-

*) Die Kunkur-Lager sind die einzige steinige Formation auf 100 Meilen längs des linken Gangesufers und die einzige Quelle für Kalk in den Ebenen Indiens. Es scheint, als ob ihre Entstehung auf

zontaler Fläche 1—20 Fuss tief, sind 6 Zoll bis 4 Fuss dick, 1—4 Yard breit und erstrecken sich von 1 bis mehrere Meilen Länge. Nur wo diese Lager sich finden, und wo das Niveau der natürlichen Gewässer 20—40 Fuss unter der Bodenoberfläche steht, ist reichlich Salpeter vorhanden.

In dem Salpeter erzeugenden Indien fällt 8 Monate des Jahres kein Regen, in den anderen 4 Monaten herrschen tropische Gewitterstürme abwechselnd mit sengender Sonne. Der herabstürzende Regen schwemmt die Oberflächenschicht der Erde meist in benachbarte Ströme, aber etwas zieht sich in verschiedene Erdtiefe hinab, um nachher durch die Sonne wieder mit dem von ihm Gelösten an die Oberfläche zu kommen. Die grössere Menge Salpeter sammelt man in der Regenzeit, obwohl in dieser sehr viel fortgewaschen werden muss.

Diese Theile Indiens sind dichter bevölkert als England. Die Dörfer sind gross und bestehen fast nur aus Erdhütten, umgeben von einem Erdwall, der in der Regel die Wohnungen einer ganzen Familie (Onkel, Tanten sammt Zubehör) einschliesst. Die einzigen Abzugskanäle sind die oben erwähnten, und die einzigen darin abziehenden Flüssigkeiten sind Urin und das wenige überschüssige Wasser, was zum Trinken oder Küchengebrauch ins Haus gebracht war. Alles was gewaschen werden muss, bringt man zu einem benachbarten Fluss; aller gröbere Abgang wird in ein, schon beim Bau des Hauses angelegtes Erdloch geworfen. Excrementenverunreinigung kommt nicht vor, denn alle Familienglieder gehen täglich in der Morgendämmerung in die Gebüsche oder auf das Feld und düngen daselbst ihr Land, nur der Urin des übrigen Tages geht in den kleinen offenen Abzugskanal; Kuhdünger wird sorgfältig gesammelt, getrocknet und zum Brennen benutzt.

Die Abzugskanäle münden auf einem kleinen offenen Platz, wo die Flüssigkeit sich verbreitet und schnell von der Sonne aufgetrocknet wird. Hier wird auch die tägliche

der Anwesenheit eines mit kohlensaurem Kalk geschwängerten Wassers beruht, welches in der heissen Jahreszeit nach oben gesaugt wird, hier seine Kohlensäure verliert und den Kalk mit Sand verkittet absetzt.

Holzasche hingeworfen; die Abgänge von der Pflanzennahrung dieses Volks verschlingen gierig die Hunde, Raben oder ihr eigenes Vieh. Es ist also nur der Harnstoff des Urins, welcher unter Mitwirkung des Kalks und Climas die reichliche Salpeterausbeute liefert. Das zuerst entstandene Kalknitrat wird wahrscheinlich durch die Pottasche umgesetzt und das gebildete Kalisalz durch Verdunstung an die Oberfläche gesogen. Das Kochsalz kommt wohl ebenfalls aus dem Urin.

Der Vf. schliesst mit den Worten:

Es giebt keine bekannte andere Quelle des Salpeters *). Derselbe wird nur in und um bevölkerten Dörfern gefunden und an demselben Ort, so lange dieselben bewohnt bleiben.

Der Bildungsprocess des Salpeters wird mit Erfolg in einigen indischen Gefängnissen nachgeahmt, wo man, um die Kosten der Urinfortschaffung zu ersparen, einen Erdplatz zur Aufnahme desselben ausgespart hat. Man wirft Kalk und Holzasche darauf und der gewonnene Salpeter deckt die Gewinnungskosten.

XLI.

Untersuchung der Nullabergart.

Dieses eigenthümliche Gestein, welches im Fundamentalgneiss Schwedens, im Kirchspiel Ostmark (Wermland), auftritt und von Igelström genauer beschrieben ist, hat F. L. Ekman einer chemischen Untersuchung unterworfen, deren Hauptresultate wir nachstehend mittheilen (Oefvers. af Akad. Förh. 1868, 25, p. 123).

Die Nullabergart besteht überwiegend aus einem Aggregat von Feldspathkörnern, durchmengt mit einem schwarzen organischen steinkohlenähnlichen Stoff, wechselnden Mengen kohlensauren Kalks, ein wenig Glimmer und einer humusartigen Substanz, mit welcher Spuren von phosphorsauren

*) In diesen Worten hat der Vf. offenbar nur die Ebenen Indiens verstanden, nicht auch das Vorkommen des Salpeters in den Höhlen Ceylons etc., was ihm ja nicht unbekannt sein kann. D. Red.

Chlorverbindungen und einer grossen Zahl Metalloxyden vergesellschaftet sind.

Die Farbe des Gesteins ist dunkelgrau bis schwarz, denn die an und für sich farblosen Feldspathkörner sind so dicht mit dem organischen Stoff übersiebt, dass ihre Farbe verdeckt wird. Der organische kohlenähnliche Stoff tritt oft in so grossen glänzenden schwarzen Punkten auf, dass er für das unbewaffnete Auge erkennbar ist, bisweilen aber nur in sehr feinen. Dieses Gemenge ist von gröberen Feldspathpartikeln durchzogen, die mehr oder minder deutlich parallel gelagert sind und als hellere Streifen auf frischem Bruch sich zu erkennen geben.

Der kohlensaure Kalk ist in den runden weissen erbsengrossen Körnern, die aus Feldspath und ihm bestehen, enthalten und diese Körner durchsetzen einen Theil der Stufen. Er findet sich aber auch unkenntlich in dem dunklen Gestein.

Der Glimmer von lichter Farbe ist überall spärlich vertheilt und kommt erst beim Schlämmen deutlich zum Vorschein.

Die humusartige Substanz durchtränkt das Gestein, wird aber auch hier und da in haselnussgrossen Absonderungen angetroffen.

Sämmtliches Gestein ist so porös, dass es aufgespritztes Wasser sofort einsaugt und kann durchschnittlich leicht zermalmt werden.

Der Gehalt verschiedener Proben schwankte im kohlensauren Kalk zwischen 0,00 und 14,3 p.C. und in dem organischen Stoff zwischen 5,44 und 10,67 p.C.

Beispielsweise hatten zwei Proben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Organische Substanz . . .	7,1	9,1
Kohlensaurer Kalk	2,6	0,0
Kieselerde	58,7	59,3
Thonerde	17,7 }	17,9
Eisenoxyd	0,4 }	
Kalkerde	0,2	0,3
Talkerde	0,2	0,1
Kali	13,1	14,4
Natron	1,0	0,6

Daraus ergiebt sich als wesentlicher Bestandtheil Orthoklas. Ueberdies hat der Vf. den Feldspath in reinem Zustande aus dem Gestein dargestellt und darin gefunden:

Kali	15,90
Natron	0,57
Kupferoxyd, Magnesia	Spur
Kalkerde	0,10
Thonerde	18,12
Eisenoxyd	0,12
Unlösliches und Titansäure	1,11
Kieselsäure	64,08 (Verlust).

Der *kohlenähnliche Stoff*, welchen der Vf. durch Sieben und Schlämmen in möglichst reinem Zustand zu erhalten versuchte, bildete ein staubfeines blauschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen weder schmolz noch sinterte, dabei bituminösen Geruch entwickelte und eine schwerverbrennliche Kohle hinterliess. Ganz eingeäschert hinterblieb im geringsten Fall 3,45 p.C. Asche, die zum grössten Theil aus Feldspathfragmenten bestand.

Das spec. Gew. dieser kohlenähnlichen Masse (mit 3,16 p.C. Aschengehalt) war = 1,301 und sie hatte im Mittel folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	88,74
Wasserstoff	5,46
Stickstoff	0,67
Schwefel	0,81
Sauerstoff	4,32

Daneben etwa 0,2 p.C. Chlor.

Die Asche einer Probe, welche davon 3,8 p.C. enthielt, bestand in folgendem:

Mineralbruchstücke	88,11
Kieselsäure	4,43
Durch Schwefelwasserstoff fällbare Oxyde	0,16
Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure	3,53
Gyps	1,58
Kalkerde	0,17
Magnesia, Kali, Natron	1,97

Bei der trockenen Destillation gab der kohlenähnliche Stoff 25 p.C. flüchtige Producte, davon 11,2 Th. flüssige, ein gelbes neutrales leichtes Oel und ein stinkendes ammoniakalisches Wasser. 1 Grm. lieferte 261—316 C.C. Gase.

Vergleicht man das Verhalten des kohlenähnlichen Stoffs mit dem verschiedener Steinkohlen, so wird man die grösste Aehnlichkeit in quantitativer Beziehung mit manchen derselben wahrnehmen. Durch Chloroform, Weingeist und Aether liessen sich 1—1½ p.C. ölige Substanzen ausziehen, von denen die durch Aether gewonnene aus 84,57 C, 12,63 H und 2,80 O bestand.

Die hauptsächlichste Menge der Kohle ist unlöslich in Kalilauge, nur etwa 5 p.C. einer humusähnlichen Substanz wurden ausgezogen.

Den *humusähnlichen* Stoff aus dem Gestein gewann der Vf., indem er eine grössere Quantität, die zuvor mit Aether ausgezogen war, mit schwacher Sodalösung in gelinder Wärme behandelte. Die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällte schwarzbraune Substanz wurde ausgewaschen und ging, als die Salze entfernt waren, theilweise wieder in Lösung. Es wurde daher die Masse in Wasser gebracht, worin sie sich grossentheils zu schwarzbrauner undurchsichtiger Flüssigkeit löste und diese Lösung benutzt, um theils die Huminsäure durch wenig Salzsäure daraus niederzuschlagen, theils durch Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd und Essigsäure das unlösliche Kupferoxydsalz darzustellen.

Die beiden Fällungen waren getrocknet spröde, schwarze Massen. Die Säure enthielt etwa 9 p.C. Wasser und bestand, wasserfrei und aschenfrei berechnet aus:

Kohlenstoff	69,11
Wasserstoff	2,73
Sauerstoff	28,16

was zwar nahe mit Mulder's Daten für Huminsäure, $C_{40}H_{12}O_{12}$, übereinstimmt, aber auf Grund des geringeren Wasserstoffgehalts vielmehr zur Formel $C_{42}H_{10}O_{12}$, für das Kupfersalz $\dot{C}u_3C_{42}H_7O_9$, führt. Doch sind dies nur annähernde Zahlen, da nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Stickstoff war nicht darin.

Das Kupfersalz enthielt 25,6 p.C. Kupferoxyd.

Die wässrige Lösung der Säure wurde leicht vollständig durch Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure, dagegen

durch deren Salze, wie durch die meisten anderen Salze, gefällt. Selbst grosser Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge fällt die Säure.

Frisch gefällt löst sich die Humussäure schnell in Wasser und 90procentigem Weingeist, getrocknet nicht.

Die in abgesonderter Lagerung von Igelström zuerst aufgefundene humusähnliche Substanz, welche der Vf. in schwarzen runden nussgrossen Stücken erhielt, bezeichnet er mit dem Namen *Huminit.* Beim Erhitzen im Kolben gab sie Wasser von schwach alkalischer Reaction, an der Luft verglimmte sie und hinterliess schwach gelbliche Asche.

Das spec. Gew. war = 1,648 1,622. Das Mineral enthielt lufttrocken viel Wasser, wovon es über Chlorcalcium 12,8 p.C., bei 110° 21 p.C. abgab, und dasselbe an der Luft grösstentheils wieder aufnahm. Im Ganzen kann man annehmen, dass bei genauer Trocknung der Wasserverlust 22,74 p.C. beträgt.

Der Huminit enthielt etwa 0,4 p.C. Chlor und Schwefel als Aschenbestandtheile und ausserdem bestand er aus

Asche	11,48
Wasser	22,74
Kohlenstoff	44,17
Wasserstoff	1,68
Stickstoff	0,31
Sauerstoff	19,62 (Verlust)

Die Asche hatte eine eigenthümliche Zusammensetzung. Sie reagirte alkalisch und gab an Wasser Kalk, Thonerde und etwas Alkali ab. Der Rückstand löste sich leicht in Salzsäure unter Abscheidung von ein wenig Kieselsäure (etwa 2 p.C.). Ausserdem fand man Ceroxydul (circa 5 p.C.), Uranoxyd (circa 2 p.C.), Bleioxyd (0,2), Kupferoxyd (1,3) und Eisenoxyd (1 p.C.); die Thonerde betrug etwa $^1/_2$, die Kalkerde circa $^1/_5$ vom Gewicht der Asche, dazu 2—3 p.C. Talkerde und etwa 3 p.C. Kali und Natron. Die negativen Bestandtheile der Asche reichen nicht einmal zur Sättigung der Alkalien und des Kalks aus, Kohlensäure ist gar nicht vorhanden.

Verdünnte Säuren entziehen dem Huminit sehr leicht die Basen, namentlich die Thonerde, und daraus kann man

schliessen, dass die organischen Bestandtheile die Säuren für die Basen ausmachen. Trotz alledem sind diese organischen Bestandtheile wesentlich indifferenter Natur, denn man kann durch Behandlung mit Salpetersäure und nachher mit Kalilauge nur wenig davon ausziehen.

Die grobgesiebte kohlenarme Bergart gab an verdünnte Salpetersäure hauptsächlich Thonerde, Kalk und Eisen ab, daneben aber auch nicht unbeträchtliche Mengen Mangan und Cer, ausserdem Kieselerde, Blei, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Yttererde, Magnesia und Alkalien. Alle diese Basen konnten nicht an Humussäure gebunden sein, dazu reichte deren Menge nicht aus, aber als welche Verbindungen sie anwesend waren, lässt sich nicht feststellen.

XLII.

Bildung von Kohlenwasserstoffen in der Hitze.

Von

M. Berthelot.

(Compt. rend. t. **66**, p. 624.)

Die in der Hitze entstehenden Kohlenwasserstoffe werden durch gegenseitige und unmittelbare Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen, Aethylen, Benzol etc. aufeinander gebildet. Ich habe dies allgemein durch entscheidende glatte Reactionen festgestellt, bei denen ich freie Kohlenwasserstoffe zu zwei und zwei aufeinander einwirken liess. Ich habe z. B. gefunden, dass bis zur dunklen Rothgluth erhitztes Acetylen sich durch Vereinigung von 3 Mol. allmählich in Benzol umwandelt:

$$3C_4H_2 = C_{12}H_6.$$

Das Benzol wirkt wiederum auf Acetylen, wie auf Aethylen, um Styrolen zu bilden:

$$C_4H_2 + C_{12}H_6 = C_{16}H_8.$$

Styrolen vereinigt sich mit dem Acetylen zunächst zu Naphtalinwasserstoff, dessen Bestehen vorübergehend ist:

$$C_4H_2 + C_{16}H_8 = C_{20}H_{10};$$

und bildet als Endproduct Naphtalin selbst, einen viel beständigeren Körper:

$$C_{20}H_{10} = C_{20}H_8 + H_2.$$

Naphtalin wirkt noch auf freies Acetylen und Aethylen und giebt zur Entstehung von Acenaphten Veranlassung, dem schönsten vielleicht von allen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers,

$$C_4H_2 + C_{20}H_8 = C_{24}H_{10}.$$

Und so weiter.

Jede dieser Reactionen habe ich einzeln festgestellt, und finden sie alle statt bei unmittelbarer Einwirkung der freien Kohlenwasserstoffe aufeinander.

Wenn dies sich so verhält, wenn die gegenseitigen und unmittelbaren Wirkungen der Kohlenwasserstoffe aufeinander sich mit derselben Nothwendigkeit äussern, als die gewöhnlichen Reactionen in der anorganischen Chemie, so folgt daraus: überall, wo Acetylen bei Rothgluth entsteht, muss man dieselbe Reihe von Reactionen erhalten und die Bildung der Kohlenwasserstoffe beobachten, welche ich vorhin aufgezählt habe.

Ich habe es für nützlich gehalten, diesen Schluss durch Versuche mit Kohlenwasserstoffen zu begründen, welche durch die regelmässigsten Reactionen Acetylen liefern; ich meine Aethylen, welches durch einfachen Verlust von Wasserstoff Acetylen erzeugt:

$$C_4H_4 = C_4H_2 + H_2,$$

und Sumpfgas, welches durch regelmässige Condensation Acetylen bildet:

$$2C_2H_4 = C_4H_2 + 3H_2.$$

I. Ich liess zu dem Zweck reines und trockenes Aethylengas durch eine rothglühende Porcellanröhre streichen, unter Vermeidung zu hoher Temperatur. Wenn man das Gas in rauchende Salpetersäure leitet, welche die Benzoldämpfe absorbirt, so genügt es, einige Liter Aethylengas zu zersetzen, um mit vollständiger Sicherheit Benzol nachweisen zu können. Zu diesem Zweck schlägt man das gebildete Nitrobenzol mit Wasser nieder und sammelt es, indem man die Flüssigkeit mit ein wenig Aether schüttelt. Dann destillirt man zur

Vertreibung des Aethers aus einer kleinen Retorte, und fügt darauf Eisenfeile und Essigsäure hinzu. Man destillirt vorsichtig, neutralisirt das Destillat mit ein wenig Kalk und kann dann mit Chlorkalk die ausgezeichnete blaue Farbe hervorbringen, welche das Anilin charakterisirt. Sie bildet sich mit solcher Stärke durch die in der Hitze entstehenden Producte des Aethylens, dass es genügen würde, 100 C.C. dieses Gases und vielleicht noch weniger zu zersetzen, um die Reactionen des Benzols zu erhalten.

Ich glaubte jedoch den Versuch in grösserem Maasse wiederholen zu müssen, um das Benzol selbst und womöglich auch die anderen entstehenden Kohlenwasserstoffe zu isoliren. Ich leitete die Gase durch eine abgekühlte U-förmige Röhre, welche durch eine verticale, unten in der Mitte der Röhre angebrachte Tubulatur mit einem kleinen Recipienten verbunden war. Ich condensirte so einen Theil einer öligen Flüssigkeit, welche ich der Reinigung unterwarf und aus welcher ich folgende Körper darstellte:

1) Flüssiges und reines Benzol, $C_{12}H_6$, welches leicht an seinen Eigenschaften erkannt wird.

2) Reines Styrolen, $C_{16}H_8$. Ich habe diesen Kohlenwasserstoff erkannt an seinem Verhalten, seinem Geruch, seinem Siedepunkt (gegen 145°), seinen raschen Umwandlungen in Polymere in Berührung mit Jod und Schwefelsäure und endlich vorzüglich durch die Bildung einer krystallisirten Jodverbindung, welche aus dem Styrolen entsteht, wenn man es mit einer wässerigen und concentrirten Lösung von Jod in Jodkalium behandelt. Die Krystallform dieses Jodürs unter dem Mikroskop betrachtet, und seine plötzliche Umwandlung in Jod und Polystyrolen, im Verlauf einiger Stunden, sind sehr charakteristisch, denn alle diese Eigenthümlichkeiten zeigen sich nur am Styrolen und zwar an sehr reinem. Ich habe also das Styrolen nachgewiesen, welches sich auf Kosten des Aethylens gebildet hat. Bei dieser Zersetzung ist seine Menge geringer als die des Benzols

Das Styrolen und Benzol sind die einzigen über 200° C. flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche in erheblicher Menge entstehen, und dies bestätigt die Regelmässigkeit der Be-

ziehungen, welche zwischen dem zersetzten Körper und den daraus sich bildenden Producten bestehen.

3) Gegen 200° C. und darüber destilliren verschiedene Flüssigkeiten, welche sich rasch krystallinisch absetzen. Ich glaube dass die flüchtigsten dieser Flüssigkeiten aus Naphtalinhydrür bestehen, dessen Geruch und Flüchtigkeit sie besitzen, aber ich kenne bis jetzt keine geeignete Reaction, um kleine Quantitäten dieses Kohlenwasserstoffs bestimmt zu erkennen, und seine Bildung ist desshalb keineswegs erwiesen. Im Gegentheil, es ist leicht zu bemerken, dass die in dem flüchtigsten Theil condensirten Krystalle aus Naphtalin bestehen. Derselbe Kohlenwasserstoff zeigt sich ausserdem durch sein Aussehen und seine gewöhnliche Form kenntlich in dem Vorstoss, welcher von dem Gas während der Zersetzung durchstrichen wird. Ich berufe mich um so weniger darauf als Magnus schon vor langer Zeit die Bildung des Naphtalins bei der Zersetzung des Aethylens beobachtet hat.

II. Ich komme jetzt zur Zersetzung, welche das Sumpfgas bei Rothgluth erleidet. Bei derselben entsteht zunächst Acetylen, wie ich schon vor sieben Jahren gezeigt habe, jedoch in geringerer Menge, als aus Aethylen.

Das Benzol entsteht ebenfalls, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man einige Liter Sumpfgas durch eine rothglühende Röhre und dann in rauchende Salpetersäure leitet. Ich habe so nach und nach erhalten: Nitrobenzol, Anilin und die schöne blaue Farbe, welche diesen Körper auszeichnet.

Endlich verdichtet sich Naphtalin mit seinen gewöhnlichen Eigenschaften in dem Vorstoss, genau entsprechend den Beobachtungen, welche ich schon vor mehreren Jahren über die Zersetzung des Sumpfgases veröffentlicht habe.

Das Resultat meiner Versuche ist kurz wiederholt folgendes:

Die Entstehung des Acetylens, C_4H_2, des letzten Products der Zersetzungen in der Hitze, veranlasst nothwendig die Bildung einer gewissen Menge Benzol, $C_{12}H_6$, in Folge polymerer Condensation. Durch Zusammentreffen des Benzols und Acetylens bei Rothgluth ist die Bildung des Styrolens, $C_{16}H_8$

bedingt. Die Entstehung des Naphtalins folgt ihrerseits aus der gegenseitigen Wirkung des Acetylens und Styrolens oder auf eine complicirtere Weise des Benzols und Acetylens.

Diese fast allgemeine Bildung des Naphtalins, welche schon von so vielen Beobachtern wahrgenommen, ist zuerst erkannt worden, weil der Kohlenwasserstoff krystallisirt und ganz charakteristische Eigenschaften besitzt; aber sie war bis jetzt ohne Erklärung geblieben, weil man die nicht weniger allgemeine Bildung des Benzols und vorzüglich die Gegenwart und unmittelbare Wirkung des Acetylens übersehen hatte.

XLIII.

Einwirkung des Unterchlorigsäurehydrats auf Terpentinöl und Campher.

H. C. C. Wheeler ist durch Einwirkung von Unterchlorigsäurehydrat auf Terpentinöl und Campher zu folgenden Resultaten gelangt. (Compt. rend. t. 65, p. 1046.)

I. Terpentinöl.

Wenn man zu einer mässig concentrirten Lösung von unterchloriger Säure Terpentinöl bringt, nimmt dieses eine gelbe Farbe an, wird schwerer und bildet am Boden des Gefässes eine klebrige Flüssigkeit, welche wahrscheinlich ein Gemisch von zwei- und dreifach gechlortem Terpentinöl ist. Das Wasser enthält einen andern, bei der Reaction entstandenen Körper, den man durch Schütteln mit Aether und nachherige Destillation rein erhalten kann. Derselbe stellt einen neutralen, syrupartigen, gelben, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig löslichen Körper dar, dem die Zusammensetzung eines Dichlorhydrins des Terpentinöls, $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$, zukommt.

Er lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren, indem er dann Salzsäure abgiebt. Salpetersäure verwandelt ihn in eine harzige Masse. In ätherischer Lösung einige Tage mit me-

tallischem Natrium behandelt, giebt er eine Säure, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$ zu besitzen scheint, jedoch wegen der geringen Ausbeute nicht weiter untersucht werden konnte.

II. Campher.

Einfachchlorcampher. Giebt man zu einer mässig concentrirten Lösung von unterchloriger Säure nach und nach Campher, so wird er flüssig, sinkt zu Boden, und nach einiger Zeit erhält man ein Product, welches an Aussehen dem Campher gleicht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, stellt es Einfachchlorcampher dar, $C_{10}H_{15}ClO$, welcher sich nach der Gleichung bildet.

$$C_{10}H_{16}O + ClHO = C_{10}H_{15}ClO + H_2O.$$

Der Einfachchlorcampher ist ein weisser krystallinischer Körper, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 95° C. und zersetzt sich bei 200° C. unter Bildung von Salzsäure. Geruch und Geschmack sind denen des Camphers ähnlich. Salpetersäure greift ihn nicht an. In concentrirter Schwefelsäure ist er löslich und zersetzt sich damit unter Aufnahme von Wasser. Seine alkoholische Lösung giebt in der Siedhitze mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber. Bei 121° C. mit Ammoniak behandelt giebt er ein Salz und ein in Wasser lösliches Derivat.

Oxycampher. Der einfach gechlorte Campher giebt mit alkoholischer Kalilösung bei 80° C. während 6—8 Stunden behandelt, mehrere Producte, welche kein Chlor enthalten. Es konnte nur eins, der Oxycampher, durch Ausfällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden. Er hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ und bildet sich nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16}ClO + KOH = C_{10}H_{16}O_2 + KCl.$$

Der Oxycampher krystallisirt in weissen Nadeln, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, welche bei 137° C. schmelzen. Er lässt sich ohne Zersetzung sublimiren und ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Sein Geruch und Geschmack

gleichen denen des Camphers. Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle sind von grosser Schönheit.

Der Oxycampher ist isomer mit der von Berthelot durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Campher in zugeschmolzenen Röhren bei 180° C. erhaltenen Camphinsäure. Da keine Analyse derselben bekannt war, hat der Vf. den Versuch wiederholt, und ausser Borneol einen halbflüssigen Körper erhalten, der alle Eigenschaften der Camphinsäure besitzt. Die Formel derselben ist: $C_{10}H_{16}O_2$, und bildet sie sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(C_{10}H_{16}O)}_{\text{Campher}} + KOH = \underbrace{C_{10}H_{18}O}_{\text{Borneol}} + \underbrace{C_{10}H_{15}KO_2}_{\text{Camphinsaures Kali}}.$$

XLIV.

Neue Verbindungen des Orcins.

Orcin verbindet sich nach V. de Luynes (Compt. rend. t. **67**, p. 656) direct mit der Pikrinsäure zu einer wohl charakterisirten chemischen Verbindung. Um dieselbe zu erhalten bringt man Pikrinsäure mit einer zu ihrer Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser zum Sieden und fügt nach und nach Orcin zu. Dasselbe löst sich, indem es in der Flüssigkeit eine rothe Färbung hervorbringt und unter allmählichem Verschwinden der Pikrinsäure. Auf 20 Grm. Pikrinsäure und 100 Grm. Wasser wendet man 12—14 Grm. Orcin an. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle ab, welche in Farbe dem doppeltchromsauren Kali gleichen. Dieselben werden, im leeren Raum getrocknet, gelb, und sind sehr zerfliesslich an der Luft. Sie sind löslich in Alkohol und Aether und werden von Benzol zersetzt, welches nur die Pikrinsäure löst. Auf dem Platinblech erhitzt, schmelzen sie und verbrennen mit ähnlicher Flamme, wie die Nitrokörper. Die Analyse giebt folgende Formel:

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 . C_{14}H_8O_4 = C_{26}H_{11}N_3O_{18}.$$

Sie enthalten also gleiche Aequivalente Pikrinsäure und Orcin.

Die wässrige Lösung färbt Seide wie Pikrinsäure, und man könnte vielleicht durch Orcin die Auflösung der Pikrinsäure in Wasser erleichtern.

Pyrogallussäure giebt unter denselben Bedingungen mit Orcin eine ähnliche Verbindung, welche in breiten Blättern krystallisirt.

Ausser diesen Verbindungen beschreibt der Vf. noch kurz solche des Orcins mit Nicotin, Chlornatrium und Aethylenoxyd.

Die erste bildet sich beim Mischen wässriger Lösungen von Nicotin und Orcin, und scheidet sich in kleinen rothen Tröpfchen auf dem Boden des Gefässes ab. Sie ist löslich im Ueberschuss von Nicotin.

Die Verbindung mit Chlornatrium entsteht beim Zusammenbringen einer concentrirten Lösung von Orcin mit überschüssigem Kochsalz. Es bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag, welcher jedoch nur in Kochsalzlösung unzersetzt bleibt, weshalb die Analysen keine übereinstimmenden Resultate gaben.

Die dritte Verbindung erhält man beim Eintragen von Orcin in eine mit Aethylenoxyd gefüllte Glocke. 1 Grm. Orcin absorbirt mehr als 400 C.C. des Gases bei gewöhnlichem Druck und Temperatur. In Berührung mit metallischem Natrium wird alles Gas in Freiheit gesetzt.

XLV.

Notizen.

1) Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure.

Auf Veranlassung Kolbe's hat Dr. E. Drechsel neue Versuche zur Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure angestellt und zwar mit Erfolg. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, p. 140.)

In einem Kölbchen vertheilt man glänzendes Natrium unter frisch ausgeglühten Quarzsand, erhitzt bis etwa zur Kochhitze des Quecksilbers und leitet einen schnellen Strom

Kohlensäure ein. Der silberglänzende halbflüssige Brei läuft anfangs purpurroth an und wird nach einigen Stunden dunkel pulverig. Selbstverständlich darf man nicht zu stark erhitzen, sonst wird das oxalsaure Natron zerstört.

Die erkaltete Masse breitet man behufs Oxydation des überschüssigen Natrons auf flache Teller aus, zieht hierauf mit Wasser aus und fällt aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung die Oxalsäure durch Chlorcalcium. Der braune Niederschlag wird durch Lösen in Salzsäure, Filtriren und Absättigen mit Ammoniak schneeweiss erhalten. Ausbeute aus 60 Grm. Natrium 6 Grm. Kalkoxalat.

Auch 2procentiges Kaliumamalgam auf dieselbe Weise behandelt, absorbirt rasch die Kohlensäure und giebt ebenfalls eine reiche Ausbeute an oxalsaurem Salz.

---

2) Künstliche Bildung von Harnstoff.

Fussend auf der Idee, dass Harnstoff das Amid der Carbaminsäure sei, $N\left\{\begin{matrix} C_2O_2H_2N \\ H_2 \end{matrix}\right.$, hat Kolbe durch Basarow Versuche anstellen lassen, ob die Bildung des Harnstoffs durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak oder dem gewöhnlichen Sesquicarbonat gelingt. In der That erhält man auf beide Arten beim Erhitzen auf 140° in zugeschmolzenen Röhren Harnstoff. Die Ausbeute aus dem Sesquicarbonat, welches man als Bicarbonat + carbaminsaures Ammoniak ansehen kann, war reichlicher als aus dem Carbamate. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 142.)

---

3) Versuche mit käuflicher Rosolsäure, dem sogenannten Aurinkuchen.

Mit der Absicht, Pigmente für die Oelmalerei und künstlerische Zwecke aufzusuchen, hat A. Adriani den sogenannten Aurinkuchen verschiedener Behandlung unterworfen, ohne sagen zu können, wie weit derselbe nicht reine Rosolsäure war. In den Haupteigenschaften trug er die Merkmale der Rosolsäure (Chem. News 1868, No. 449, p. 17).

Obwohl nun der Vf. das sich vorgesteckte Ziel nicht er-

reichte, so hat er doch eine Anzahl Pigmente dargestellt, welche vielleicht für andere Zwecke nutzbar sind.

Wenn die holzgeistige Lösung des Aurins (sagen wir unreine Rosolsäure) mit wässerigem Bleizucker und dann mit gerade genügender Menge Ammoniak versetzt wird, um einen Niederschlag zu erzeugen, so fällt ein carmoisinrothes Pulver, aus dem man mit Wasser allen Farbstoff wegwaschen kann.

Mit Alaun entsteht bei Zusatz von etwas Potasche ein noch feucht scharlachrother Niederschlag, der ein wenig gewaschen werden darf und getrocknet glänzend orangeroth aussieht.

Essigsaure Lösung von Knochenerde giebt mit ammoniakalischem Aurin einen hellscharlachrothen Niederschlag, der getrocknet schön aussieht, aber nicht gewaschen werden darf.

Mit Barytwasser gelöstes Aurin giebt bei Neutralisirung mittelst Schwefelsäure ein nach dem Trocknen prächtig carminrothes Pigment.

Zinkvitriol mit Kalilösung von Aurin gefällt, liefert einen rosenrothen, mit Potaschenlösung einen dunkelrothen Niederschlag.

Einen prächtig hellscharlachrothen Körper erhält man, wenn Aurin mit Kalkwasser (klarem) verrieben und durch das Filtrat Kohlensäuregas geleitet wird.

Alle diese Pigmente verlieren an Schönheit, wenn sie bei 100° getrocknet werden, man muss sie im Exsiccator trocknen.

Mit Oel lassen sie sich alle nicht anreiben, aber mit starker Gummi- oder Eiweisslösung mögen sie wohl anwendbar sein zur Färbung von Tapeten, Spielzeug u. dgl.

In kohlensaurer Kalilösung könnte das Aurin als eine treffliche rothe Tinte dienen, wenn der Farbstoff nicht zu vergänglich wäre.

---

4) Ueber die bei der Zuckerraffinirung angewendete Knochenkohle

theilt V. Wallace einige Beobachtungen mit. (Chem. News 1868, No. **442**, p. 249.)

In den Clyde-Raffinerien werden jährlich etwa 5000 Tonnen im Gebrauch sein und 1500 aufgefrischt werden, zu deren Bereitung sehr verschiedenes Material dient. Am besten sind die im Haus gesammelten Knochen, demnächst die Schenkelknochen von den Saladeras aus Brasilien und Buenos Ayres, am schlechtesten die von alten Schlachtfeldern. Zur guten Knochenkohlebereitung ist langsames Brennen, bei nicht zu hoher Hitze erforderlich.

Der Betrag an Kohle ist in der besten Knochenkohle durchschnittlich 10 p.C.; an Wasser enthält die käufliche ebenfalls 10 p.C. Den Stickstoffgehalt fand der Vf. 1,55 p.C. in der Totalmenge von 8,5 aus Hausknochen bereiteter Kohle, 1,08 in 9 aus fremden Knochen dargestellter Kohle. Alte Knochenkohle enthielt nur 0,3—0,55 N auf 15—17 Kohlemasse. Neue Knochenkohle enthält stets Spuren von Ammoniak, bisweilen in Form von Schwefelammon, ferner (wenn sie überbrannt ist) Schwefelcalcium und brennbare Gase, die oft mit der Luft der Cisterne explosive Gasgemenge bilden. Die Sulfurete des Ammons und Calciums sollen den Zuckerlösungen sehr schädlich sein.

Eine Tonne neuer und trockener Knochenkohle nimmt den Raum von 48—50 C.-F. ein, eine Tonne alter nur den Raum von 40, 35, 30, selbst 28 C.-F., aber das absolute spec. Gew. neuer und alter Kohle weicht wenig von einander ab. Diese Vermehrung des relativen spec. Gew. bei öfters wiederbelebter Kohle setzt der Vf. besonders auf Rechnung der Porenverminderung der Kohle, welche in Folge der Agglutination der Phosphatpartikeln während des Brennens eintritt. Frische neue Kohle kann 80—100 p.C. Wasser aufnehmen und wird mit 20 p.C. Wasser kaum merklich feucht, alte Kohle nimmt 30—45 p.C. Wasser auf und wird schon durch 5 p.C. Wasser merklich feucht. Da nach dem Gebrauch die Kohle (beim Beleben) ihren Kohlenstoff von 8—9 auf 14—15 vermehrt und dadurch ihre Porosität vermindert, so waschen die Clyde-Raffinerien vor der Belebung ihre Kohlen mit heissem Wasser aus.

Die Kohle absorbirt von den verschiedenen anwesenden Salzen namentlich Gyps, und dieser ist besonders gefährlich;

um ihn zu entfernen wäscht man die zu belebende Kohle mit schwachem Zuckerwasser. Von den organischen Materien absorbirt sie leicht Gummi und Eiweiss, ausser den Farbstoffen.

Der kohlensaure Kalk in der Knochenkohle ist nützlich zur Absättigung der fast immer anwesenden Säuren. Wenn er unter $2^1/_2$ p.C. fällt riskirt man stets saure Flüssigkeit. Die Kohle hat auf die von ihr absorbirten organischen Stoffe einen sehr oxydirenden Einfluss und die entstehenden Säuren, welche in die Waschwässer gerathen, führen die Producte des zersetzten Schwefelcalciums, gelöstes Eisenoxyd etc. mit sich und verderben die Zuckersäfte, in welche sie fliessen. Um dies zu verhüten, hält der Vf. die Kohlenfiltra, so lange die Zuckersäfte sich darin befinden, auf 65° C., wodurch die Gährung verhindert wird, dann wäscht er mit ganz kochendem Wasser vollständig aus.

---

5) Chlorzink-Ammoniak.

Zu den bis jetzt bekannten 3 Verbindungen des Chlorzinks mit Ammoniak fügt E. Divers noch eine neue, welche auf folgende Art gewonnen wird (Chem. News 1868, No. 449, p. 13).

Man trägt festes Chlorzink nach und nach in starke Ammoniakflüssigkeit ein, indem man das Gefäss verpfropft, schüttelt und mit kaltem Wasser abkühlt, dann leitet man Ammoniakgas ein, kühlt ab und löst den dabei entstandenen krystallinischen Niederschlag in gelinder Wärme im zugepfropften Gefäss wieder auf. Beim nachherigen Erkalten schiessen dann grosse Krystalle von der Oberfläche aus an, welche reguläre Oktaëder und so zerfressen sind auf den Flächen wie die bekannten treppenförmigen Kochsalzkrystalle.

Die Verbindung besteht, soweit ihre Eigenschaften eine genaue Bestimmung zuliessen, aus $2ZnCl + 5NH_3 + 2\dot{H}$. Sie giebt an der Luft Ammoniak ab, wird matt, zieht Wasser an und zerfliesst endlich.

6) Ueber Willemit und Tephroit.

Die Schwankungen in den Analysen dieser beiden Mineralien liessen erwarten, dass man nicht immer frisches Material dazu verwendet hatte. Da W. G. Mixter selbst unveränderte Stücke aus der Grube Mine Hill (Grfsch. Sussex, New-Jersey) entnommen hatte, unterwarf er sie der Analyse. (Sill. Amer. Journ., Septbr. 1868, No. 137.)

1) *Ein apfelgrüner Willemit* von 4,16 spec. Gew. bei 17° C. Härte = 5,5. Begleiter desselben Franklinit, Rothzinkerz und Kalkspath. Er hatte die Zusammensetzung:

$\ddot{\mathrm{Si}}$	27,43	27,36
$\dot{\mathrm{Zn}}$	66,83	—
$\dot{\mathrm{Mn}}$	5,69	5,78
$\dot{\mathrm{Fe}}$	0,06	0,06
$\dot{\mathrm{Mg}}$	Spur	—
Glühverlust	0,18	0,18
	100,19	

2) *Ein honiggelber Willemit* in hexagonalen Krystallen eingebettet in sehr krystallinischem Kalkstein. Durchsichtig bis durchscheinend. Spec. Gew. = 4,11. Härte = 5,5. Begleiter Rothzinkerz und Franklinit.

Zusammensetzung:

$\ddot{\mathrm{Si}}$	27,75	28,09
$\dot{\mathrm{Zn}}$	58,05	57,62
$\dot{\mathrm{Mn}}$	12,62	12,57
$\dot{\mathrm{Fe}}$	0,49	0,74
$\dot{\mathrm{Mg}}$	1,15	1,12
Glühverlust	0,28	0,28

3) *Tephroit.* Grosse aschgraue Massen, theilweis deutlich nach einer Richtung spaltbar. Enthält eingesprengt Rothzinkerz und blassgrünen Willemit. Spec. Gew. = 4. Härte = 5,5. Leichter schmelzbar als die vorigen zu schwarzem Glas. Zusammensetzung:

$\ddot{\mathrm{Si}}$	29,42	29,46
$\dot{\mathrm{Zn}}$	7,36	—
$\dot{\mathrm{Mn}}$	57,55	57,07
$\dot{\mathrm{Fe}}$	0,89	0,84
$\dot{\mathrm{Ca}}$	2,51	2,52
$\dot{\mathrm{Mg}}$	2,49	2,51
Glühverlust	0,27	—

Es zeigte sich also, dass beide Mineralien das Sauerstoffverhältniss der Basen zur Kieselsäure = 1 : 1 besitzen, dass sich der Willemit durch den hohen Mangangehalt, gegenüber andern Fundorten, unterscheidet, und dass der Tephroit mit Breithaupt's ursprünglichem Mineral äusserlich übereinstimmte.

---

7) Analysen von spitzbergischen Gesteinen.

Zur vollständigeren Bestimmung der von der schwedischen Expedition nach Spitzbergen heimgebrachten Gesteine hat G. Lindström quantitative Analysen der meisten gemacht. (Oefvers. af Akad. Förh. **24**, 1867, No. 10, p. 671.)

Aus diesen entnehmen wir, dass darunter Kalke sind, in denen genau gleiche Aequivalente $\dot{Ca}\ddot{C}$ und $\dot{Mg}\ddot{C}$, also vollkommene Dolomite vorkommen (von einer Insel S.-O. von Schoolpoint und von Hekla Hook in der englischen Bai), ferner dass der Kalkschiefer von Saurie Hook einen reichen Bitumengehalt besitzt. Endlich führen wir die Resultate einiger Analysen an.

Ein *Hyperit* von den Gänseinseln im Eisfjord enthielt:

Kieselsäure	49,78
Kalkerde	9,44
Talkerde	5,65
Thonerde	14,05
Eisenoxyd	14,86
Titansäure	2,97
Manganoxydul	0,13
Glühverlust	1,42
Alkalien (aus dem Verlust)	1,70

Ein Coprolithlager von Saurie Hook, welches Reste von Ichthyosaurus führt, enthielt:

Kalkerde	42,67	
Eisenoxydul	0,58	
Phosphorsäure	23,49	
Talkerde	Spur	
Fluor	0,86	
Chlor	Spur	
Schwefelsäure	Spur	
Feuerfester Rückstand . . .	16,01	(nach der Auflösung)
Wasser, Kohlensäure, Bitumen	16,39	
	100,00	

Ein Sphärosiderit von Agardhs Berg (mächtige Lager) bestand aus:

$\dot{Fe}\ddot{C}$	51,30
$\dot{Ca}\ddot{C}$	6,95
$\dot{Mg}\ddot{C}$	15,36
$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,22
$\dot{Ca}_3\dddot{\dot{P}}$	1,85
$\ddot{Fe}(\ddot{Al})$	1,35
Feuerfester Rückstand	21,07 (nach der Auflösung)
Chlor	Spur
Bitumen und Feuchtigkeit	1,90
	100,00

8) Ueber Sussexit.

Dieses neue Mineral findet sich nach G. J. Brush in dem Franklinit-Gang auf Mine-Hill, Grfsch. Sussex (New-Jersey), und ist begleitet von Franklinit, Willemit, Tephroit, Kalkspath, Rothzinkerz, Manganit und Manganspath (?). (Sill. Amer. Journ. 1868, Septbr., No. 137.)

Structur faserig, bisweilen spaltbar nach einer Richtung. Farbe weiss mit gelblichem oder röthlichem Stich. Durchscheinend, seiden- bis perlglänzend. Härte etwas über 3. Spec. Gew. = 3,42.

Im Kolben erhitzt färbt es sich dunkler und giebt neutrales Wasser, welches mit Salzsäure versetzt Curcumapapier röthet. Schmilzt leicht in Kerzenflamme; vor dem Löthrohr giebt es im Oxydationsfeuer eine schwarze krystallinische Masse und färbt die Flamme stark gelbgrün, mit Phosphorsalz eine amethystfarbige Perle, die im Reductionsfeuer farblos wird.

In Salzsäure löst es sich unter ein wenig Chlorentwicklung, die Lösung reagirt auf Borsäure, Manganoxydul, Magnesia und spurenweis Zink und Natron.

Die quantitative Analyse wurde so angestellt: Die salzsaure Lösung mit überschüssigem essigsauren Natron versetzt wurde mittelst Brom vom Mangan befreit und das ausgeschiedene Manganoxydhydrat für sich gelöst und als Ammoniak-Phosphat gefällt, als Pyrophosphat gewogen. Die Borsäure bestimmte man als Kaliumborfluorid, die Magnesia

wie gewöhnlich. Das Wasser durch Glühen mit überschüssiger Magnesia.

Das Resultat der Analyse war im Mittel

Borsäure	31,89
Manganoxydul . . .	40,10
Magnesia	17,03
Wasser	9,59
	98,61
Verlust	1,39

Den Verlust als Borsäure genommen und den Wassergehalt ein wenig herabgesetzt (auf 8,93, wie er sich in frischeren Stücken ergab), lässt sich aus obigen Zahlen die Formel $\dot{R}_2\ddot{B} + \dot{H}$ ableiten. Der Vf. zieht es vor

$$(\dot{M}n,\dot{M}g)^{2}/_{3}\dot{H}^{1}/_{3}\ddot{B}$$

zu schreiben.

Da der Sussexit dem Szaibelyit in vielen Eigenschaften gleicht und die Analyse des letzteren als Magnesiaborathydrat sehr nahe auf die allgemeine Formel $(\dot{R}_{\frac{x}{3}},\dot{H}_{\frac{y}{3}})_3\ddot{B}$ ausläuft, mit veränderten Coëfficienten für $\dot{R}$ und $\dot{H}$, so hat Dana schon beide unter die Rubrik Borsäure, $\dot{H}_3\ddot{B}$, gebracht.

---

9) Ueber Bestimmung der Phosphorsäure mit Wismuthnitrat.

Diese von Chancel vorgeschlagene und von verschiedenen Seiten als unbrauchbar verworfene Methode hat A. Adriaansz, Assistent im Laboratorium von J. W. Gunning in Amsterdam, einer neuen Prüfung unterworfen und sie bei genauer Befolgung der von Chancel gegebenen Vorschriften in den Resultaten ganz genau und in der Ausführung bequem gefunden. Der Vf. zieht es vor, die Fällung in der Kälte auszuführen und 24 Studen stehen zu lassen.

Bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Thonerde, welche bekanntlich in den Niederschlag von phosphorsaurem Wismuthoxyd eingehen, löst man den Niederschlag in Salzsäure, fällt das Wismuth durch Schwefelwasserstoff, setzt zum Filtrate etwas Citronensäure, um Eisenoxyd und Thonerde aufgelöst zu erhalten, und fällt dann die Phosphorsäure durch Ammoniak und Magnesiamixtur. (Scheikundige Bijdragen etc. door J. W. Gunning 1, No. 1, p. 37.)

XLVI.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Aeschynits.

Von

R. Hermann.

Kürzlich hat Marignac eine Analyse des Aeschynits mitgetheilt, wobei er als Zusammensetzung dieses Minerals fand:

Zinnsäure	0,18
Metallsäuren	51,45
Thorerde	15,75
($\dot{C}e$, $\dot{L}a$, $\dot{D}i$)	24,09
Yttererde	1,12
Eisenoxydul	3,17
Kalkerde	2,75
Glühverlust	1,07
	99,58

Dabei bemerkt aber Marignac in Betreff der Thorerde, dass die von ihm gefundene Quantität um 3 p.C. erhöht und eine gleiche Menge von Ceroxyden abgezogen werden müsse, wenn man annehme, dass die unterschwefligsaure Thorerde in 1200 Th. Wasser löslich sei. Da dieser Umstand bei meiner Analyse des Aeschynits berücksichtigt wurde, so lassen sich unsere Analysen nur vergleichen, nachdem diese Correctur ausgeführt wurde. Demnach hätten wir erhalten:

	Marignac	Sauerstoff		Nach meinen Versuchen	Sauerstoff	
Zinnsäure . .	0,18	—		—	—	
Metallsäuren .	51,45	—		47,35	—	
Thorerde . .	18,75	2,22		22,91	2,77	
($\dot{C}e$, $\dot{L}a$, $\dot{D}i$) . .	21,09	3,06		15,96	2,32	
Yttererde . .	1,12	0,22	7,18	5,30	1,05	7,89
Eisenoxydul .	3,17	0,70		6,00	1,33	
Kalkerde . .	2,75	0,78		1,50	0,42	
Glühverlust . .	1,07	—		1,70	—	
	99,58			100,72		

Aus vorstehenden Analysen des Aeschynits ergiebt sich in Betreff der basischen Bestandtheile dieses Minerals, dass Marignac ganz dieselben Substanzen gefunden hat, wie ich.

Was die Schwankungen in Betreff ihrer Quantität anbelangt, so sind dieselben grösstentheils eine Folge von isomorphen Vertretungen und kommen daher nicht weiter in Betracht.

Dagegen bestehen noch bedeutende Differenzen in unseren Ansichten über die Natur und Zusammensetzung der im Aeschynit enthaltenen Metallsäuren.

Nach meiner Ansicht bestehen diese Säuren, ausser aus Titansäure, aus Säuren des Ilmeniums und Niobiums mit der Zusammensetzung $\ddot{\mathrm{I}}\mathrm{l}$ und $\ddot{\mathrm{N}}\mathrm{b}$. Nach Marignac enthält der Aeschynit ausser Titansäure nur Niobsäure, welcher er die Formel $\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}}\mathrm{b}$ giebt und als identisch betrachtet mit der Säure des Columbits, die nach meinen Versuchen nach der Formel $\dddot{\bar{\mathrm{R}}}$ zusammengesetzt ist.

Um diese Differenzen aufzuklären, habe ich die Metallsäuren des Aeschynits einer neuen Untersuchung unterworfen.

Eine grössere Quantität dieser Säuren, die durch wiederholtes Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, Auswaschen und Glühen erhalten worden waren, wurden mit Kalihydrat geschmolzen und die Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei bildete sich eine trübe Lösung, aus der sich saures titansaures Kali absetzte. Dasselbe wurde mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, in Wasser gelöst und die Titansäure durch Ammoniak gefällt.

Die klare alkalische Lösung wurde in mit Salzsäure stark angesäuertes Wasser gegossen, wobei man darauf sah, dass die Säure im Ueberschuss blieb. Dabei wurde etwas Titansäure gelöst, die, nach dem Abfiltriren des Niederschlags, durch Ammoniak gefällt wurde. Die durch die verdünnte Salzsäure gefällte Säure wurde in Flusssäure gelöst und mit ihrem Aequivalente Fluorkalium versetzt. Dabei schied sich eine geringe Menge Kalium-Siliciumfluorid ab, dem aber keine Spur von Kalium-Tantalfluorid beigemengt war.

Die saure Lösung der Fluoride wurde jetzt verdampft und vollständig auskrystallisirt.

Die so erhaltenen Fluoride wurden in ihrem 15fachen Gewichte reinem heissen Wassers gelöst. Beim Erkalten

bildete sich eine grosse Menge eines in zarten perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirten Salzes No. 1.

Nach dem Eindampfen der von diesem Salze abgegossenen Flüssigkeit bildete sich jetzt eine noch grössere Menge eines anderen, ebenfalls in zarten perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirten Salzes No. 2. Diese Salze wurden jetzt näher untersucht.

Zusammensetzung des Salzes No. 1.

Dieses Salz war ein Doppelsalz von $KFl + TiFl_2 + \dot{H}$ mit $KFl + RFl_2 + \dot{H}$; $R = (Il, Nb)$.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

100 Th. gaben 5,91 Th. Wasser.

100 Th. mit Schwefelsäure eingedampft hinterliessen ein Salz, das nach dem Lösen in Wasser und nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak einen Niederschlag gab, der mit kohlensaurem Ammoniak geglüht 38,00 Th. Metallsäuren hinterliess. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit und Schmelzen des rückständigen sauren Salzes mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak blieben 60,42 Th. schwefelsaures Kali.

100 Th. des Salzes wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit salzsaurem Kalk und hierauf mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Um die Bildung von kohlensaurem Kalk zu verhüten, wurde die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit Essigsäure neutralisirt, worauf der Niederschlag ausgewaschen und geglüht wurde. Man erhielt dabei ein Gemenge von Fluorcalcium und Metallsäuren. Nach Abzug der letzteren blieb eine Menge von Fluorcalcium, dessen Aequivalent an Fluor 39,58 Th. betrug.

Es waren also aus 100 Th. des Salzes No. 1 erhalten worden:

Wasser	5,91	
Metallsäuren . . .	38,00	
Schwefelsaures Kali	60,42	= 27,12 Kalium
Fluor	39,58	

27,12 Th. Kalium brauchen 12,97 Th. Fluor um Fluorkalium zu bilden. Diese abgezogen von 39,58 Th. Fluor, bleiben 26,28 Th. Fluor für die Metallfluoride. Hieraus er-

giebt sich, dass sich das Fluor des Fluorkaliums zu dem Fluor der Metallfluoride verhält wie 12,97 : 26,28 oder wie 1 : 2,02, also fast genau wie 1 : 2. Die in diesem Salze enthaltenen Metallfluoride sind daher, da in solchen blättrigen Fluoriden stets 1 At. Kalium auf 1 At. Metall enthalten sind, nach der Formel RFl_2 zusammengesetzt, woraus folgt, dass auch die Säuren, aus denen diese Fluoride dargestellt worden waren, die Formel RO_2 hatten.

Daher lässt sich auch das At.-Gew. dieser Metallsäuren und das des darin enthaltenen Metallgemisches aus den Quantitäten des gefundenen schwefelsauren Kalis und der Metallsäuren leicht berechnen, nach der Formel:

$$60,42 : 38,00 = 1088,8 : x,$$

und hieraus $x = 684,7$.

Da nun in 1 At. der Metallsäuren 2 At. Sauerstoff enthalten sind, so beträgt das At.-Gew. des Metallgemisches $684,7 - 200 = 484,7$.

Nimmt man an, dass in diesem Metallgemische 1 At. Titan und 1 At. (Nb,Il) enthalten waren, so beträgt das At.-Gew. des Gemisches von Ilmenium und Niobium $484,7 . 2 = 969,4 - 303,7 = 665,7$ und diese Zahl entspricht einem Gemenge von 1 At. Niobium und 4 At. Ilmenium, denn:

$$\frac{(713,6 + 2618,8)}{5} = 666,5.$$

Die Zusammensetzung des Salzes No. 1 entspricht daher der Formel: $KFl + (Ti_{1/2}Nb_{1/10}Il_{2/5})Fl_2 + \dot{H}$.

Diese Formel giebt:

			Ber.	Gef.
$^1/_2$Ti	151,85			
$^1/_{10}$Nb	71,36	485,09	27,19	26,91
$^2/_5$Il	261,88			
1K		488,85	27,34	27,12
3Fl		701,40	39,18	39,58
1$\dot{H}$		112,50	6,29	5,91
		1787,84	100,00	99,52

Zusammensetzung des Salzes No. 2.

Nach derselben Methode, wie vorstehend angegeben, wurden aus 100 Th. dieses Salzes erhalten:

Wasser	5,83	
Metallsäuren . . .	44,25	
Schwefelsaures Kali	55,166	= 24,766 Kalium
Fluor	35,20	

At.-Gew. der Metallsäuren nach Kalium 873,3.

24,766 Kalium brauchen 11,84 Fluor um Fluorkalium zu bilden. Diese abgezogen von 35,20 Fluor bleiben 23,36 Fluor für die Metallfluoride. Die Proportion des Fluors im Fluorkalium zu dem Fluor in den Metallfluoriden ist daher 11,84 : 23,36 oder wie 1 : 1,973, mithin sehr nahe wie 1 : 2. Diese Proportion beweist, dass auch die in dem Salze No. 2. enthaltenen Metallfluoride nach der Formel RFl_2 zusammengesetzt waren und dass mithin die Metallsäuren, aus denen dieses Fluorid bereitet worden war, 2 At. Sauerstoff enthielten und nach der Formel RO_2 zusammengesetzt waren. Da nun das At.-Gew. dieser Metallsäuren zu 873,3 gefunden wurde, so beträgt das At.-Gew. des Metallgemisches 673,3. Dieses Gemisch besteht demnach aus: 1 At. Niobium und 2 At. Ilmenium, denn:

$$\frac{(713,6 + 1309,4)}{3} = 674,3.$$

Das Salz No. 2 war daher nach der Formel:

$$KFl + (Nb_{1/3}Il_{2/3})Fl_2 + \dot{H}$$

zusammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
$^1/_3$Nb, $^2/_3$Il	674,3	34,10	34,116
1K	488,8	24,73	24,766
3Fl	701,4	35,48	35,200
1$\dot{H}$	112,5	5,69	5,830
	1997,0	100,00	99,912

Nach diesen Untersuchungen wurden als Zusammensetzung von 100 Th. der Metallsäuren des Aeschynits gefunden:

1 Titansäure	
a) durch Schmelzen des Aeschynits mit saurem schwefelsauren Kali gingen in Lösung	31,78 Th.
b) beim Schmelzen der rohen Aeschynitsäure mit Kalihydrat, Fällen der alkalischen Lösung durch überschüssige Salzsäure und aus den Fluoriden wurden erhalten	7,72 „
	39,50 Th.
Niobsäure . 19,14 }	60,50
Ilmensäure . 41,36 }	
	100,00

47,35 Th. der Metallsäuren des Aeschynits bestanden mithin aus:

Niobsäure	9,06
Ilmensäure	19,58
Titansäure	18,71
	47,35

100 Th. Aeschynit würden daher nach dieser neuen Untersuchung seiner Metallsäuren bestanden haben aus:

		Sauerstoff		Proportion
Niobige Niobsäure ($\dot{\ddot{N}}b$) . .	9,06	1,98		
Ilmenige Ilmensäure ($\dot{\ddot{I}}l$) . .	19,58	4,70	14,11	1,788
Titansäure	18,71	7,43		
Thorerde	22,91	2,77		
($\dot{C}e$, $\dot{L}a$, $\dot{D}i$)	15,96	2,32		
Yttererde	5,30	1,05	7,89	1
Eisenoxydul	6,00	1,33		
Kalk	1,50	0,42		
Glühverlust	1,70	—		
	100,72			

Vorstehende Proportion des Sauerstoffs der Basen zu dem der Säuren des Aeschynits von 1 : 1,788 führt offenbar zur Formel $\dot{R}\ddot{R}$, welche die Proportion 1 : 2 erfordert. Die Differenz dieser Zahlen ist eine Folge der Schwierigkeit der Trennung der Thorerde von der Titansäure. Dieselbe wurde bei meiner Analyse des Aeschynits durch überschüssiges kleesaures Ammoniak bewirkt, wobei kleesaure Thorerde gefällt wird, während kleesaure Ammoniak-Titansäure gelöst bleibt. Aber die gefällte kleesaure Thorerde wird dabei titanhaltig. Ich schätze die Quantität der Titansäure, die

dadurch zu wenig und die der Thorerde, die dabei zu viel erhalten wurde, auf ungefähr 3 p.C.

Es bleibt jetzt noch übrig, die Differenzen schärfer ins Auge zu fassen, die noch in Betreff der Natur und der Zusammensetzung der Aeschynitsäuren zwischen Marignac und mir bestehen. Dieselben betreffen:

1) Die Proportion von Titansäure und den anderen Metallsäuren.

2) Das Vorkommen von Ilmensäure im Aeschynit.

3) Die Zusammensetzung der titanfreien Kalium-Metallfluoride.

4) Das spec. Gew. der Aeschynitsäuren.

5) Die Formel des Aeschynits.

Ad 1. Marignac erhielt aus 100 Th. Aeschynit 51,45 Th. Metallsäuren. 100 Th. der letzteren zerfielen bei verschiedener Behandlung bei 4 Versuchen in:

	a.	b.	c.	d.	Mittel
Titansäure	44,4	43,7	39,8	41,6	42,75
Andere Metallsäuren .	55,6	56,3	60,2	58,4	57,25
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00

Ich erhielt aus 100 Th. Aeschynit 47,35 Th. Metallsäuren und diese bestanden in 100 Th. aus:

Titansäure	39,5
Andere Metallsäuren .	60,5
	100,00

Dazu habe ich aber bereits bemerkt, dass ich wegen des Titansäuregehalts der Thorerde ungefähr 3 p.C. Titansäure zu wenig erhalten habe. Nach dieser Correctur würde also die Quantität der Metallsäuren in 100 Th. Aeschynit 50,35 Th. betragen haben, wodurch sich die Proportion der Titansäure zu den anderen Metallsäuren wie folgt stellt:

Titansäure	43,11
Andere Metallsäuren .	56,89
	100,00

Eine solche Proportion entspricht dem Mittel der von Marignac gefundenen Menge von Titansäure und der anderen Metallsäuren, wodurch diese Differenz gehoben ist.

Ad 2. Das Vorkommen von Ilmensäure im Aeschynit lässt sich leicht durch die Zinnprobe nachweisen. Wenn

man das Hydrat von 4 Gran dieser Säure mit 240 Gran starker Salzsäure, mit dem spec. Gew. von 1,19, in einem kleinen Glaskolben vermischt, 10 Gran Zinnfolie zusetzt und so lange erhitzt, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist, so erhält man nach Zusatz von Wasser eine blaue Lösung, die aber beim Filtriren ihre blaue Farbe augenblicklich verliert und braun wird. Diese Reaction beweist, dass die Säure des Aeschynits grösstentheils aus Ilmensäure besteht, der nur wenig Niobsäure beigemengt ist. Reine niobige Säure, deren Darstellung bei Gelegenheit meiner Untersuchung der Columbite ausführlich angegeben wurde, giebt unter obigen Umständen eine intensiv blaue Lösung, die weder beim Filtriren noch beim Stehen an der Luft braun wird, sondern nach und nach und erst nach längerer Zeit farblos wird. Marignac hat früher angegeben, dass er bei der Zinnprobe niemals eine braune Färbung der Lösungen bemerkt habe, was seinen Grund darin hatte, dass Marignac zu diesen Versuchen zu schwache Salzsäure verwandte. Gegenwärtig hat aber Marignac ebenfalls gefunden, dass die von ihm für reine Niobsäure gehaltenen Substanzen bei Anwendung von starker Salzsäure bei der Zinnprobe braune Lösungen gaben, wodurch ihr Gehalt an Ilmensäure erwiesen ist.

Ad 3. Marignac bereitete mit Aeschynitsäure, die zuvor möglichst vollständig von Titansäure befreit worden war, Kalium-Metallfluorid, indem er das Hydrat der Säure in überschüssiger Flusssäure löste, ihr Aequivalent Fluorkalium zusetzte und successiv krystallisiren liess. Das erhaltene Salz wurde in reinem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Dabei wurde ein blättriges Salz erhalten, von dem 100 Th., im zuvor entwässerten Zustande, gaben:

Schwefelsaures Kali .	61,55
Metallsäuren	47,24

Diese Proportion entspricht offenbar einer Verbindung, die nach der Formel:

$$2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H},$$

zusammengesetzt war.

Aber bei der Darstellung dieses Salzes sind verschiedene Umstände zu berücksichtigen.

Das mit KFl verbundene Molekül RFl_2 hat nämlich grosse Neigung, sich beim Krystallisiren aus saurer Lösung in die Moleküle R_2Fl_3 und RFl_3 zu zerlegen. Man erhält daher bei successiver Krystallisation dieser Salze aus saurer Lösung, so lange noch Titanfluorid vorhanden ist, zuerst ein Salz No. 1, welches nach der Formel: $KFl + RFl_2 + \dot{H}$ $R = (Ti,Nb,Il)$ zusammengesetzt ist. Hierauf krystallisiren Salze No. 2 und No. 3 von verschiedener Form, theils blättrig, theils kurz prismatisch, die Gemenge verschieden zusammengesetzter Salze sind. Aus der sauren Mutterlauge krystallisirt zuletzt ein Salz No. 4 in langen nadelförmigen Prismen, welches die Zusammensetzung $3KFl + 2RFl_3 + 2HFl$ hatte.

Als ich obiges Gemenge der Salze No. 2 und No. 3 in reinem Wasser löste und krystallisiren liess, so erhielt ich blättrige Krystalle von denen 100 Th. gaben:

Wasser	6,75
Metallsäuren	43,10
Schwefelsaures Kali .	57,45

100 Th. des wasserfreien Salzes würden also gegeben haben:

Schwefelsaures Kali .	61,60
Metallsäuren	46,22

Dieses Salz hatte also offenbar eine ganz ähnliche Zusammensetzung, wie das von Marignac erhaltene und war daher ebenfalls nach der Formel: $2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt. Es lässt sich also jetzt leicht einsehen, wie Marignac sowohl, wie ich selbst, aus Aeschynitsäuren von der Zusammensetzung RO_2 ein Fluorid bekommen konnten, das nach der Formel $2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt war. Das Molekül RFl_2 hatte sich nämlich in die Moleküle $R_2Fl_3 + RFl_3$ zerlegt. Ersteres bildet mit KFl schwerlöslichere Verbindungen, welche zuerst krystallisiren, letzteres dagegen leichter lösliche, welche in der sauren Mutterlauge bleiben.

Um daher die Verbindung $KFl + RFl_2 + \dot{H}$ zu erhalten, müssen die titanfreien Salze vollständig aus der sauren Lösung auskrystallisirt werden. Hierauf löse man sie zusammen

mit den Salzen aus der Mutterlauge in wenig heissem Wasser und lasse durch Erkalten krystallisiren.

Ad. 4. Jetzt kann man auch begreifen, woher der Widerspruch in Marignac's Angaben in Betreff der specifischen Gewichte der Aeschynitsäuren kommt. Marignac fand das spec. Gew. der rohen Säure, wie sie durch Schmelzen des Aeschynits mit saurem schwefelsauren Kali erhalten wird, zu 4,265. Ich hatte dasselbe bei verschiedenen Proben zwischen den Zahlen 3,95 und 4,20 schwankend gefunden.

Ein ganz anderes spec. Gew. der Säure fand aber Marignac, als er dieselbe aus dem Kalium-Metallfluoride abschied, welches die oben angegebene Proportion von schwefelsaurem Kali und Metallsäure gegeben hatte. Das spec. Gew. dieser Säure betrug jetzt 4,526. Marignac ist der Ansicht, dass diese Differenz von Titansäure herrühre, welche der rohen Säure beigemengt war. Diese Ansicht kann aber nicht richtig sein, denn der durch Schmelzen des Aeschynits mit saurem schwefelsauren Kali erhaltenen Säure waren nur 11,3 p.C. Titansäure, mit einem mittleren spec. Gew. von 4,25, beigemengt. Zieht man das spec. Gew. dieser Menge von Titansäure von dem der rohen Aeschynitsäure ab, so bleibt eine Säure mit dem spec. Gew. von 4,267 und diese Zahl differirt bedeutend von dem spec. Gew. der reinen niobigen Säure, welche 4,785 beträgt.

Nimmt man aber an, dass die Aeschynitsäure nach der Formel RO_2 zusammengesetzt sei, dass sie durch successive Krystallisation ihrer Kaliumfluoride aus saurer Lösung zerlegt werde und dass in Folge davon aus dem von Marignac untersuchten Fluoride eine Säure von der Zusammensetzung R_2O_3 erhalten wurde: so musste diese Säure auch ein höheres spec. Gew. besitzen, als die ursprüngliche Säure.

In der That betragen die spec. Gew. von:

Ilmeniger Ilmensäure ($\ddot{\mathrm{Il}}$) = 4,00,
Ilmeniger Säure ($\dddot{\mathrm{Il}}$) = 4,3,
Niobiger Säure ($\dddot{\mathrm{Nb}}$) = 4,785.

In einer Säure mit dem spec. Gew. von 4,526 würden daher ungefähr gleiche Theile ilmeniger Säure und niobiger Säure enthalten sein, denn unter dieser Voraussetzung erhält

man das spec. Gew. eines solchen Gemenges zu 4,542, wie aus nachstehender Berechnung hervorgeht:

$$\begin{aligned} 0{,}50 \,.\, 4{,}3 \quad &= 2{,}150 \\ 0{,}50 \,.\, 4{,}785 &= 2{,}392 \\ \hline 1{,}00 \qquad &= 4{,}542 \end{aligned}$$

Ad. 5. Untersuchen wir jetzt noch wie sich die Zusammensetzung des Aeschynits nach Marignac's Analyse gestaltet, aber unter der Voraussetzung, dass die Aeschynitsäuren nach der Formel RO_2 zusammengesetzt waren.

Marignac erhielt aus dem Aeschynit 51,45 p.C. Metallsäuren.

100 Th. derselben gaben im Mittel 42,75 Titansäure und 57,25 Th. andere Metallsäuren.

51,45 Th. Aeschynitsäuren würden also bestehen aus

Titansäure	20,99
Andere Metallsäuren .	30,46
	51,45

Das nach der Formel $2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzte Fluorid gab:

Metallsäuren	47,24
Schwefelsaures Kali .	61,55

Hiernach berechnet sich das At.-Gew. der Metallsäuren zu 1670,9 und das des Metallgemenges zu 685,4. Das At.-Gew. der Metallsäuren mit 2 At. Sauerstoff beträgt demnach 885,4. In 30,46 Th. dieser Metallsäuren sind daher 6,87 Th. Sauerstoff enthalten.

Der Aeschynit besteht daher aus:

		Sauerstoff		Proportion
Zinnsäure	0,18	0,04		
Titansäure	20,99	8,33	15,25	2,12
Andere Metallsäuren . .	30,46	6,88		
Thorerde	18,75	2,22		
($\dot{C}e$, $\dot{L}a$, $\dot{D}i$)	21,09	3,06		
Yttererde	1,12	0,22	7,18	1
Eisenoxydul	3,17	0,70		
Kalkerde	2,75	0,78		
Glühverlust	1,07	—		
	99,58			

Marignac's Analyse des Aeschynits führt also, ebenso wie meine, bei der Annahme, dass die in diesem Minerale

enthaltenen Metallsäuren 2 At. Sauerstoff enthalten, zu der einfachen Formel:

$$\dot{R}\ddot{R}$$

Dagegen nimmt Marignac an, dass der Aeschynit nach der Formel

$$5\dot{R}\ddot{T}i + 2\dot{R}_2\dddot{N}b$$

zusammengesetzt sei. Welche von diesen Formeln $\dot{R}\ddot{R}$ oder $5\dot{R}\ddot{T}i + 2\dot{R}_2\dddot{N}b$ ist nun die wahrscheinlichere?

XLVII.

Ueber die Zusammensetzung des Tschewkinits von der Küste Coromandel.

Von

R. Hermann.

Kürzlich hatte Herr Professor Des-Cloizeaux die Güte, mir eine Probe des seltenen Tschewkinits von Coromandel zu schicken, der, so viel ich weiss, bisher nur in einem Exemplare vorhanden war, welches sich in der Sammlung von Beudant, unter der Bezeichnung, Mineral von der Küste Coromandel, vorfand.

Dieses Mineral wurde von Damour näher untersucht und als Tschewkinit erkannt.

Ich habe die mir geschickte Probe benutzt, um dieselbe mit dem Tschewkinit von Miask zu vergleichen und um dieselbe auf einen Gehalt an Thorerde zu prüfen.

Damour gab folgende Charakteristik des Tschewkinits von Coromandel:

Amorph. Schwärzlich braun. Schwach an den Kanten durchscheinend. Ritzt Glas. Spec. Gew. 4,26.

Die mir geschickte Probe hatte folgende Beschaffenheit: Amorph. Pechschwarz. Sehr dünne Splitter waren nur stellenweise mit brauner Farbe durchscheinend. Die Hauptmasse des Minerals war undurchsichtig. Bruch gross- und flachmuschlig. Bruchflächen glänzend, von in Metallglanz geneigtem Glasglanz. Pulver graubraun. Härte 6. Spec. Gew. 4,363.

Der Tschewkinit von Miask hat folgende Charaktere: Amorph. Schwarz. Undurchsichtig. Bruch ausgezeichnet glatt und flachmuschlig. Bruchflächen stark glänzend, von Glasglanz. Pulver dunkelbraun. Härte 5,5. Spec. Gew. 4,55.

Die Analyse des Tschewkinits von Coromandel habe ich ganz so wie die des Tschewkinits von Miask ausgeführt.

Das ausgeglühte Mineral wurde von Salzsäure vollständig zersetzt, wobei sich Kieselsäure gallertartig ausschied.

Die salzsaure Lösung wurde durch Ammoniak gefällt und der geglühte Niederschlag mit Kalihydrat geschmolzen, wobei sich Thonerde löste.

Der von der Thonerde getrennte Ammoniakniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung auf 1 Th. der Oxyde mit 100 Th. Wasser verdünnt und mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron gekocht. Dabei fiel ein Niederschlag, der nach dem Glühen 30,93 p.C. vom Gewicht des Minerals wog, also viel mehr betrug, als die darin enthaltene Titansäure. Dieser Niederschlag wurde in Hydrat verwandelt, dasselbe noch nass in wenig Salzsäure gelöst, mit der 100fachen Menge Wasser verdünnt und mit der 4fachen Menge vom Gewicht der Oxyde krystallisirtem oxalsauren Ammoniak versetzt.

Dabei wurde titanhaltige Thorerde abgeschieden, während der grösste Theil der Titansäure als kleesaure Ammoniak-Titansäure gelöst blieb.

Die titanhaltige Thorerde wurde geglüht, in Schwefelsäure gelöst, die neutrale Lösung mit viel Wasser verdünnt und gekocht. Dabei wurde thorerdehaltige Titansäure abgeschieden, während der grösste Theil der Thorerde gelöst blieb und durch Ammoniak gefällt wurde.

Die so abgeschiedene reine Thorerde gab mit Schwefelsäure ein in kaltem Wasser leicht lösliches Salz, dessen concentrirte Lösung beim Erwärmen schwefelsaure Thorerde krystallinisch absetzte.

Die Lösung des schwefelsauren Salzes hatte einen rein zusammenziehenden Geschmack. Gegen Reagentien verhielt sich diese Lösung wie folgt: Kleesaures Ammoniak bewirkte

einen weissen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löste.

Mit Kaliumeisencyanür entstand ein weisser Niederschlag.

Gallusgerbsäure bewirkte *keine* Fällung.

Die geglühte Erde wurde selbst von Schwefelsäure nur schwierig und langsam gelöst. Das beste Lösungsmittel war saures schwefelsaures Ammoniak.

Als Resultat der Analyse des Tschewkinits von Coromandel wurde erhalten:

	Nach meinen Versuchen		Nach Damour
Kieselsäure	19,63		19,03
Titansäure	19,00		20,80
Thorerde	14,40		
Cerbasen	23,10	40,50	38,38
Yttererde	3,00		
Eisenoxydul	9,02		7,96
Kalk	4,67		4,40
Talkerde	1,48		0,27
Manganoxydul	0,25		0,38
Thonerde	4,29		7,72
Glühverlust	1,16		1,30
	100,00		100,24

Der Tschewkinit von Miask enthielt nach meinen Versuchen:

Kieselsäure	20,68
Titansäure	16,07
Thorerde	20,91
Cerbasen	22,80
Yttererde	3,45
Eisenoxydul	9,17
Kalk	3,25
Manganoxydul	0,75
Uranoxydul	2,50
Glühverlust	0,42
	100,00

Aus einer Vergleichung dieser Analysen ergiebt sich, dass das Mineral von Coromandel in der That grösstentheils aus Tschewkinit besteht. Demselben ist aber noch ein anderes Mineral in wechselnder Menge beigemengt, das durch einen Gehalt an Thonerde und durch grössere Durchsichtig-

keit charakterisirt wird. Wegen dieser Beimengung lässt sich die Formel des Tschewkinits von Coromandel nicht berechnen.

XLVIII.

Laxmannit, ein neues Mineral.

Bei erneuter Durchmusterung der Krystalldrusen von Beresowsk, aus denen Berzelius den Vauquelinit entnahm und untersuchte, fand A. E. Nordenskjöld (Oefvers. of Akad. Förhandl. **24**, 1867, No. 10, p. 655), dass darin einige messbare Krystalle desselben sassen. Als er aber, um über die Identität sicher zu sein, zuvor eine Analyse derselben vornahm, zeigte es sich, dass in ihnen nicht blos Chromsäure, sondern auch Phosphorsäure enthalten war, wovon Berzelius in seiner Analyse nichts angiebt. Der Vf. betrachtet daher diese Krystalle als ein neues Mineral und nennt dies *Laxmannit*, nach dem durch seine sibirischen Reisen bekannten Professor, der wahrscheinlich zuerst die Aufmerksamkeit auf das Vorkommen bei Beresowsk lenkte.

Behufs der Analyse löste der Vf. das Mineral theils in Salzsäure, theils in Salpetersäure, fällte im ersten Fall das Blei durch Zusatz von Alkohol als Chlorblei, im zweiten Fall durch Schwefelsäure. Das salzsaure Filtrat wurde vom Kupfergehalt durch unterschwefligsaures Natron, das salpetersaure durch Schwefelwasserstoff befreit. Aus beiden wurde nachher auf gleiche Weise durch Ammoniak ein Gemenge von Phosphorsäure und Chromoxyd nebst eine Spur Eisenoxyd ausgefällt und dasselbe mit einem Gemisch von kohlensaurem und salpetersaurem Kali geschmolzen. Die wässerige Lösung dieser Schmelzen, vom Eisenoxyd abfiltrirt, wurden zur Abscheidung der Phosphorsäure verschieden behandelt, die aus der salzsauren Lösung erhaltene wurde nach der Reduction der Chromsäure mit molybdänsaurem Ammoniak, die aus der salpetersauren Lösung erhaltene sogleich mit schwefelsaurem Magnesia-Ammoniak gefällt, während der molybdänsaure Niederschlag für sich ebenfalls mit Magnesia-

salz behandelt wurde. Die überschüssige Phosphorsäure wurde in beiden Lösungen nach Filtration vom Chromoxyd etc. durch Magnesiamischung bestimmt. Das Wasser ermittelte man von dem bei 100° C. getrockneten Mineral durch Glühen und Auffangen im Chlorcalciumrohr.

Das Resultat der Analysen war

			Ber.
$\dot{Pb}$	61,26	61,06	61,48
$\dot{Cu}$	12,43	10,85	13,13
$\dddot{Fe}$	1,09	1,28	—
$\dddot{Cr}$	15,26	16,76	16,57
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	8,05	8,57	7,83
$\dot{H}$	1,31	0,90	0,99

entsprechend der Formel

$$(\dot{Cu}_{2/3}\dot{H}_{1/3})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\left\{\begin{matrix}\dot{Pb}\\ \dot{Cu}\end{matrix}\right\}_2\dddot{Cr} \text{ oder}$$

$$(\dot{R}_{2/3}\dot{H}_{1/3})_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\dot{R}_3\dddot{Cr}_2 \text{ (s. unten).}$$

Da aber der Vf. sich nachmals überzeugte, dass unter jenen Erzstufen sich ähnliche für Vauquelinit angesehene Mineralien befinden, die bei der Analyse 60 p.C. Bleioxyd, 10 p.C. Kupferoxyd und fast gar keine Phosphorsäure gaben, andere wieder, die bei dem gleichen Blei- und Kupfergehalt bis 16 p.C. Phosphorsäure enthielten, so mag wohl Berzelius eines von solchen phosphorsäurefreien Mineralien untersucht und Vauquelinit genannt haben. Nun meint der Vf., dass bei allen diesen Mineralien eine Art Isomorphie zwischen $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ und $\dddot{Cr}$ statt haben möge und von dieser Annahme aus construirt der Vf. für sie die gemeinsame Formel $a(\dot{R}_{2/3}\dot{H}_{1/3})_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + b\dot{R}_3\dddot{Cr}_2$, worin $R = {}^2/_3 Pb + {}^1/_3 Cu$ ist. Für den speciellen Fall des Laxmannits lautet dann die Formel

$$(\dot{R}_{2/3}\dot{H}_{1/3})_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\dot{R}_3\dddot{Cr}_2$$

und diese verlangt als procentige Zusammensetzung

$\dot{Pb}$	60,39
$\dot{Cu}$	10,75
$\dddot{Cr}$	18,41
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	9,27
$\dot{H}$	1,18

Die oben zaghaft angedeutete Isomorphie glaubt der Vf. gewissermaassen unterstützt durch die grosse Aehnlich-

keit im Axenverhältniss des Monazits ($\dot{R}_3\dddot{\ddot{P}}$) a : b : $^3/_2$c = 1 : 0,7462 : 1,3181 und Laxmannits ($\dot{R}_3\left\{\begin{matrix}\dddot{\ddot{P}}\\ \dddot{Cr}_2\end{matrix}\right.$) a : b : c = 1 : 0,740 : 1,3854.

Die weiteren Eigenschaften des Laxmannits sind folgende: Er bildet einige Linien dicke Krystallindividuen oder krystallinische Massen, als Ausfüllung von Drusen, deren Wände mit kleinen dunkelgrünen glitzernden Krystallen bedeckt sind. Bruch krystallinisch, derb oder erdig. Farbe dunkel oliven- bis pistaziengrün und grau. Pulver hellpistaziengrün. Härte = Kalkspath. Spec. Gew. = 5,77 bei 16°.

Im Kolben giebt das Mineral ein wenig Wasser, auf Kohle schmilzt es zu schwarzer Perle, mit Borsäure und Eisendraht Reaction auf Phosphor, mit Phosphorsalz grüne Perle. Mit Soda und Salpeter Chromsäure-Reaction. Mit Soda auf Kohle entstehen graue und kupferfarbige Metallkugeln.

Die Krystalle sind sehr kurz abgeschnittene monoklinische Prismen keilförmigen Aussehens mit scharfen Kanten, einige Flächen sind rund und gebogen, also unmessbar. Im Allgemeinen sind die Krystalle sehr flächenreich, darunter vorherrschend die Flächen des Prismas und des orthodiagonalen Domas. Axenverhältniss a : b : c = 1 : 0,7400 : 1,3854. Winkel zwischen Klinodiagonale und Hauptaxe 69° 46′.

XLIX.

Mineralanalysen.

Von der aufgelassenen Grube bei Westanå in Schonen (Schweden) hat C. W. Blomstrand eine Anzahl zum Theil neuer Mineralien untersucht (Oefvers. af Akad. Förhandl. 25, 1868, No. 3 u. 4, p. 197).

Bei der Analyse der Phosphate beobachtete der Vf. die Mangelhaftigkeit der bis jetzt üblichen Methoden zur Scheidung der Thonerde von der Phosphorsäure, insofern aus der

weinsauren ammoniakalischen Lösung die Phosphorsäure nicht vollständig fällt und eben so unbefriedigend ist die Berzelius'sche Methode, bei welcher die Thonerde nicht frei von Phosphorsäure wird und die Lösung noch phosphorsaure Thonerde enthält. Nur mittelst Molybdänsäure gelang unter allen Umständen eine scharfe Bestimmung der Phosphorsäure, gleichwohl bringt diese Methode anderweitige grosse Unbequemlichkeiten mit sich.

1) *Berlinit,* ein neues Mineral, $2\dddot{\mathrm{Al}}\,\ddot{\dddot{\mathrm{P}}}+\dot{\mathrm{H}}$.

Derbe Massen von graulicher oder blassrosenrother Farbe, auch farblos. Bruch uneben. Durchscheinend. Giebt im Kolben Wasser und brennt sich vor dem Löthrohr weiss, ohne zu schmelzen. Gleicht dem Quarz, giebt aber Thonerdereaction mit Kobaltlösung. Von Säuren kaum angreifbar, von schmelzenden Alkalien sehr leicht, die Schmelze löst sich in Wasser. Härte = nahezu der des Quarzes. Spec. Gew. = 2,64. Kommt sparsam vor in Quarz, von dem das Mineral durch einen schmalen Streifen Lazulith geschieden ist.

Die Analyse ergab

$\ddot{\dddot{\mathrm{P}}}$	54,45	54,73	54,57
$\dddot{\mathrm{Al}}$	40,07	—	40,09
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	0,25	—	—
$\dddot{\mathrm{Mn}}$	Spur	—	—
$\dot{\mathrm{H}}$	4,61	3,70	4,05
$\ddot{\mathrm{Si}}$	—	0,48	—

2) *Trolleït,* neues Mineral, $\dddot{\mathrm{Al}}_4\ddot{\dddot{\mathrm{P}}}_3+3\dot{\mathrm{H}}=3\dddot{\mathrm{Al}}\ddot{\dddot{\mathrm{P}}}+\dddot{\mathrm{Al}}\dot{\mathrm{H}}_3$.

Derb, blassgrün, durchscheinend. Bruch eben bis schalig. Spec. Gew. 3,10. Härte etwas geringer, Löthrohr- und chemisches Verhalten ebenso wie des vorigen Minerals. Findet sich nie selbständig in grösseren Massen, sondern in Nestern und Gängen neben anderen Phosphaten.

Zusammensetzung

					nach Abzug der $\ddot{\mathrm{Si}}$
$\ddot{\dddot{\mathrm{P}}}$	46,27	46,87	45,98	46,49	46,72
$\dddot{\mathrm{Al}}$	—	—	—	42,96	43,26
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	—	3,02	2,22	2,96	2,75
$\dot{\mathrm{Ca}}$	—	—	—	0,97	0,97
$\ddot{\mathrm{Si}}$	—	—	0,68	—	—
$\dot{\mathrm{H}}$	—	—	—	—	6,23

3) *Augelith,* neues Mineral, $\dddot{\mathrm{Al}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 3\dot{\mathrm{H}}$.

Hat deutlich 3 Blätterdurchgänge, starken Perlmutterglanz, dasselbe Löthrohrverhalten wie die vorigen, giebt aber mehr Wasser. Farblos oder blassröthlich. Spec. Gew. 2,77.

Findet sich sehr spärlich in anderen Phosphaten eingeschlossen, vielfach vermengt mit Kieselsäure in sehr wechselnden Mengen. Die Analyse ergab nach Abzug der Kieselerde folgende Zusammensetzung im Mittel aus 4 Analysen

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	35,04
$\dddot{\mathrm{Al}}$	49,15
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	0,89
$\dot{\mathrm{Mn}}$	0,31
$\dot{\mathrm{Ca}}$	1,09
$\dot{\mathrm{H}}$	12,85

4) *Attakolith,* neues Mineral.

Derb, undeutlich krystallinisch im Bruch. Lachsfarbig (daher der Name von ἀτταχέυς). Härte = 5. Schmilzt leicht zu braungelbem Glas und giebt mit Soda starke Manganreaction. Von Säuren schwer zersetzbar. Spec. Gew. 3,09.

Zusammensetzung

					nach Abzug der $\dddot{\mathrm{Si}}$ im Mittel	Sauerstoff
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	33,28	32,57			36,06	20,32
$\dddot{\mathrm{Al}}$	28,06	26,26			39,75	15,20
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	2,77	4,49			3,98	
$\dot{\mathrm{Mn}}$	7,10	7,54			8,02	5,82
$\dot{\mathrm{Ca}}$	—	12,04			13,19	
$\dot{\mathrm{Mg}}$	—	0,30			0,33	
$\dot{\mathrm{Na}}$	—	—	0,41		0,45	
$\dddot{\mathrm{Si}}$	8,26	8,94		$\dot{\mathrm{H}}$	6,90	6,10

Daraus ergiebt sich die Formel $2(\dot{\mathrm{Ca}}\dot{\mathrm{Mn}})_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \dddot{\mathrm{Al}}_5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}_2 + 6\dot{\mathrm{H}}$ oder wenn man die Kieselerde nicht für sich, sondern als Thonerdesilicat in Abzug bringt:

$$(\dot{\mathrm{Ca}}\dot{\mathrm{Mn}})_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \dddot{\mathrm{Al}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 3\dot{\mathrm{H}}.$$

Fand sich nur in einem einzigen grösseren Klumpen und mit verhältnissmässig wenig fremden Phosphaten verunreinigt.

5) *Kirrolith,* neues Mineral, $2\dot{\mathrm{Ca}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \dddot{\mathrm{Al}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 3\dot{\mathrm{H}}$.

Derb, von unebnem Bruch und blassgelb (κιρρός) von Farbe. Härte = 5—6. Spec. Gew. = 3,08. Schmilzt leicht

zu weissem Email, mit Soda Manganreaction gebend. Zersetzt sich fein gepulvert durch Salzsäure nach langer Zeit.

Zusammensetzung:

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$	39,17	39,36	
$\dddot{\text{Al}}$ . . .	—	21,02	
$\dot{\text{Ca}}$ . . .	27,94	28,07	
$\dot{\text{Mn}}$ . . .	—	2,14	
$\dot{\text{Fe}}$ . . .	—	0,87	
$\dot{\text{Mg}}$ . . .	—	0,20	
$\dot{\text{Pb}}$ . . .	—	0,11	
$\dot{\text{H}}$ . . .	4,98	—	4,69
Unlösliches	—	4,60	

Vorkommen sehr selten, in kleinen Parthien eingesprengt mit einem hellblauen Phosphat, welches ein Gemenge von Lazulith mit einem Thonerdesilicat sein mag.

6) *Svanbergit,* $(\dot{\text{Ca}}\dot{\text{Pb}})_3 + \dddot{\text{Al}}_3\dddot{\text{S}}_2 + 6\dot{\text{H}}$.

Gewöhnlich in körnigen Krystallaggregaten, selten deutlich auskrystallisirt. Begleiter Quarz oder Eisenglimmer. Spec. Gew. = 3,29. Blass honiggelb bis braunroth, durchscheinend. Kaum von Salzsäure, nur schwer von Schwefelsäure angreifbar. Giebt im Kolben Wasser von saurer Reaction und verliert in Weissgluth alle Schwefelsäure.

Nach Abzug von 2,01 p.C. Kieselsäure ist die Zusammensetzung:

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$	15,70	16,33				
$\dddot{\text{S}}$	15,97	16,18	16,64	16,61	17,11	18,08
$\dddot{\text{Al}}$	34,95	35,29				
$\dot{\text{Ca}}$	16,59	17,07				
$\dot{\text{Mg}}$	0,24	—				
$\dot{\text{Fe}}$	0,73	—				
$\dot{\text{Pb}}$	3,82	—				
$\dot{\text{H}}$	12,21	—	11,75	11,90		

Nimmt man trotz der Schwankungen das Sauerstoffverhältniss von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}} : \dddot{\text{S}} : \dddot{\text{Al}} : \dot{\text{R}} : \dot{\text{H}} = 5:6:9:3:6$, so kommt man auf die obige Formel, die sich von der aus Igelström's Analysen berechneten Rammelsberg'schen durch die doppelte Menge Wasser unterscheidet. Der ungewöhnlich grosse Natrongehalt in Igelström's Analyse ist für den Vf. kein Grund, die beiden Mineralien zu trennen, weil auch in manchen

Svanbergiten selbst vom Horrsjöberg das Natron fast fehlt und dafür Kalk eintritt. Beweis dafür eine Analyse des Dr. Svensson mit folgendem Ergebniss

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	16,15
$\dddot{S}$	13,92
$\dddot{Al}$	39,57
$\dddot{Fe}$	1,79
$\dot{Ca}$	11,79
$\dot{Na}$	0,93
$\dot{K}$	0,43
$\dot{H}$	14,74

Unter den Silicaten hat der Vf. den *Cyanit* untersucht, welcher in seinem Aeusseren ganz dem vom Horrsjöberg gleicht, aber in Westanå sehr sparsam vorkommt.

Zusammensetzung

$\dddot{Si}$	38,82
$\dddot{Al}$	58,93
$\dddot{Fe}$	1,40
$\dot{H}$	1,37

7) *Westanit*, neues Mineral, $\dddot{Al}_2\dddot{Si}_3 + \dot{H}$.

Gewöhnlich in strahlig krystallinischen Massen, zu Zeiten in gut ausgebildeten Krystallen, eingebettet in Pyrophyllit. Ziegelroth. Härte 2,5. Brennt sich weiss und schmilzt nicht. In Phosphorsalz schwache Eisenreaction. Von Säuren unangreifbar.

Zusammensetzung

			nach Abzug von 1,98 $\dddot{Al}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
$\dddot{Si}$	42,53	42,91	43,44
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,15	51,92	—
$\dddot{Al}$	51,14		51,02
$\dddot{Fe}$	1,01	1,56	1,30
$\dot{H}$	4,17	—	4,24

8) *Näsumit.*

Dieses früher vom Vf. im Kirchspiel Näsum gefundene kreideweisse sehr weiche Mineral kommt auch in Westanå vor in sehr geringer Menge mit dem oben beschriebenen Attakolith.

Zusammensetzung

		nach Abzug von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ als $\dddot{Al}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$
$\ddot{Si}$	48,79	50,91
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	2,41	—
$\dddot{Al}$	28,44	27,86
$\dddot{Fe}$	1,30	1,36
$\dot{Mn}$	0,34	0,36
$\dot{Ca}$	13,21	13,82
$\dot{H}$	4,21	4,39

Daraus die Formel

$$\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si}_2 + \dot{H}.$$

Ferner findet sich ein sehr spärlich auftretendes schwarzbraunes Mineral in dünnen Krystalltafeln, eingebettet in lose glimmerige Parthien des manganhaltigen Phosphats. Eine annähernde Analyse ergab die Zusammensetzung

$\ddot{Si}$	30,47
$\dddot{Al}$	30,45
$\dddot{Fe}$	15,00
$\dot{Mn}$	8,55
$\dot{Ca}$	3,54
$\dot{Mg}$	1,60
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	1,08
$\dot{H}$	7,35

ungefähr entsprechend der Formel

$$\dot{R}_2\ddot{Si} + 3\dddot{Al}\ddot{Si} + 3\dot{H}.$$

Endlich wurde ein braunrothes, mit den derben Phosphaten gemengt vorkommendes Mineral untersucht, welches vielleicht eine beliebige Mischung von Silicaten und Phosphaten ist, obwohl sich allenfalls eine Formel berechnen lässt. Es wird kaum von Säuren angegriffen.

Zusammensetzung:

$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	15,55
$\ddot{Si}$	21,74
$\dddot{Al}$	32,96
$\dddot{Fe}$	2,91
$\dot{Ca}$	15,78
$\dot{Mg}$	0,16
$\dot{H}$	10,10

$$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\dddot{Al}\ddot{Si} + 5\dot{H}.$$

L.

Zur Kenntniss des Thalliums.

Als J. W. Gunning einen Flugstaub der Schwefelsäurefabrik von Ruhrort auf Thallium verarbeitete, machte er gelegentlich der Reinigung des Chlorthalliums einige beachtenswerthe Beobachtungen (Chem. News 1868, No. 433, p. 138).

Wenn das Thallium aus einer Lösung, welche arsenige Säure und Arsensäure enthält, durch Salzsäure niedergeschlagen wird, so erhält man ein Präparat, welches arsenhaltig ist. Löst man den Niederschlag in Schwefelsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich ein rothbraunes Schwefelmetall, welches man bisher für ein höheres Thalliumsulfuret angesehen hat. Allerdings existirt ein solches, aber es ist sehr unbeständig und wird nicht, wie Böttger angiebt, durch Zusatz von wenig unterschwefligsaurem Natron zu Thalliumoxydulsalz erhalten, sondern nur wenn Thalliumoxydulsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Jenes rothbraune Schwefelmetall ist vielmehr nichts als ein Gemenge oder auch eine molekulare Verbindung von Schwefelarsen mit Schwefelthallium. Denn wenn man es mit Natronlauge behandelt, so wird es in ein schwarzes Pulver verwandelt, und das Filtrat davon giebt bei Zusatz von Säure gelbes Schwefelarsen ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, was doch geschehen müsste, wenn ein höheres Thalliumsulfuret beigemengt gewesen wäre.

Dieses rothbraune Schwefelmetall entsteht auch, wenn man ammoniakalische Lösung von Schwefelarsen mit ammoniakalischer Lösung von Thalliumoxydulsalz vermischt.

Adriaanz hat 6 solcher Niederschläge untersucht und gefunden, dass derjenige, welcher aus saurer Lösung von arseniger Säure und Thalliumsulfat durch Schwefelwasserstoff gefallen war, sich als Verbindung gleicher Aequivalente ansehen lässt.

				Ber. nach TlS, AsS_3
S	18,82	19,56	21,27	18,7
As	21,40	21,56	20,08	21,9
Tl	60,57	57,07	58,65	59,4

Die aus ammoniakalischer Lösung gefallene Substanz scheint dagegen etwas mehr Schwefelarsen zu enthalten.

Es folgt aus diesen Beobachtungen, dass Thallium vom Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden kann. Ferner verdankt der aus Schwefelkiesen gewonnene Schwefel seine orangegelbe Farbe oft der Anwesenheit des Thalliums. Crookes fand in spanischen Schwefeln, die orangeroth bis dunkelgrau aussahen, bis zu 0,29 p.C. Thallium.

Was die Verarbeitung des erwähnten Flugstaubs auf Thallium anlangt, so erhielt der Vf. eine geringe Ausbeute, wenn er auf gewöhnliche Art mit Schwefelsäure auskochte und mit Salzsäure fällte, weil ein ansehnlicher Theil des Metalls als Oxyd TlO_3 anwesend ist. Am schnellsten kam der Vf. zur Ausbeute von 1 p.C., wenn er den Flugstaub mit Knochenasche und verdünnter Schwefelsäure erhitzte, um die leichtlöslichste Verbindung des Thalliums, das Phosphat, zu erzeugen. Zweimalige Auskochung genügte zur Entfernung alles Thalliums. Die phosphorsaure Lösung wurde mit Salzsäure gefällt, das Filtrat mit schwefligsaurem Natron behandelt, mit Soda neutralisirt und mit Jodkalium gefällt.

Um das Chlorthallium zu zerlegen und reines Thalliumpräparat zu erlangen, fand der Vf. es am besten, das Chlorür durch unterchlorigsaures Natron in TlO_3 zu verwandeln und dieses ausgewaschen in Wasser mit schwefligsaurem Gas zu behandeln, wobei das leicht krystallisirbare Sulfat resultirt.

LI.

Ueber einige Kobaltamine.

Bei der Darstellung des sogenannten Luteokobaltchlorids hat E. Mills einige Beobachtungen über dieses und die Pentaminchloride gemacht. (Phil. Mag. [4] **35**, No. 237, p. 245.)

Das Luteokobaltsalz (Hexammoniotrichlorid) wird leicht gewonnen, wenn Kobaltchlorür, Salmiak und Ammoniakflüssigkeit zusammen mit einem kräftigen Oxydans erhitzt werden. Wenn man z. B. je 15 Th. Salmiak, krystallisirtes

Kobaltchlorür und übermangansaures Kali mit $6^1/_4$ Th. Ammoniakflüssigkeit (starke) in einer mit Kautschuckpfropfen dicht zugebundenen Sodawasserflasche bei 70° etwa 20 Stunden lang erhält, so bildet sich eine orangefarbige Lösung und ein schwarzer Bodensatz (Mangan- und Kobaltsuperoxyd), auf welchen warzige Krystalle des Luteokobaltsalzes sitzen. Letztere löst man in Wasser, welches etwas Salzsäure enthält, giesst die Lösung zu der abgegossenen orangegelben Lösung, setzt dazu noch das doppelte Volumen starker Salzsäure und lässt sie 24 Stunden stehen. Nach dieser Frist hat sich ein gelber Bodensatz gebildet, den man auf dem Filter mit Salzsäure und schliesslich mit Weingeist abwäscht. Er beträgt 71 p.C. von der theoretischen Menge des zu gewinnenden Luteosalzes.

Substituirt man der oben angegebenen Quantität übermangansauren Kali 1 Th. Kalibichromat, so steigert sich die Ausbeute auf 80 p.C. Luteosalz.

Auch wenn gleiche Theile Kobaltchlorür und Braunstein und das doppelte Gewicht Salmiak mit dem 4,4fachen Ammoniak genommen werden, erhält man reichliche Ausbeute.

Kobaltsuperoxyd wandelt sich fast ganz in Luteosalz um, wenn man es mit viel Salmiak und starkem Ammoniak bei 70° in zugemachten Röhren erhitzt.

Ferner entsteht das Luteosalz bei Behandlung ammoniakalischer Kobaltchlorürlösung mit Chlorkalk, Brom oder Jod, beim Erhitzen des Purpureo- (Pentamin-) chlorids auf 70° mit Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Salmiak, im letzteren Fall aber nur in höchst geringer Menge und keineswegs entsprechend der Gleichung $(NH_3)_5\text{Є}oCl_3 + NH_3 = (NH_3)_6\text{Є}oCl_3$. [Gleichwohl weicht das Resultat der vom Vf. mitgetheilten Versuche nicht weit davon ab. D. Red.]

Einwirkung des Wassers auf Luteokobaltchlorid.

Wenn man das Salz mit Wasser kocht, so fällt unter Entfärbung der gelben Lösung ein schwarzer Niederschlag, der nach Frémy bei Anwesenheit von Kali aus dem Hydrat des Co_2O_3, nach Gibbs und Genth aus Co_3O_4,3HO besteht. Der Vf. beobachtete, dass derselbe keine von beiden Zusam-

mensetzungen hat, wenigstens der aus dem Roseochlorid durch blosses Wasser erhaltene nicht. Vielmehr hinterliess derselbe, wenn er mit reiner Schwefelsäure ausgezogen und lange im Exsiccator getrocknet war, nach dem Glühen und Extrahiren mit Schwefelsäure Kieselerde, und zwar in folgendem Verhältniss:

Kobalt . . .	58,88	Daraus die procentige Zusammensetzung	75,37
Sauerstoff . .	19,24		24,63
Kieselerde . .	13,61	Diese stammt aus der stets stark angefressenen Glasröhre	
Wasser . . .	8,27		

Die in diesem Niederschlage enthaltene Oxydationsstufe des Kobalts entspricht am nächsten der Formel Co_4O_5, im Widerspruch mit den Angaben Frémy's, Gibbs' und Genth's und ganz unvereinbar mit irgend einer plausiblen Zersetzungsgleichung, deren auch keine aufgestellt werden kann für Gibbs' und Genth's Product. Das farblose von dem schwarzen Niederschlag abfiltrirte Liquidum enthält freies Ammoniak, Salmiak und Kobalt.

Wenn Luteokobaltchlorid mit Wasser in zugeschmolzenem Rohr lange Zeit bei 100° erhalten wird, zersetzt es sich fast vollständig, das Filtrat enthält alles Chlor und eine Spur Kobalt, vom freien Ammoniak fehlt nur eine kleine Menge, die in Salpetersäure verwandelt ist, sonst wird die Hälfte davon an Chlor gebunden, die Hälfte frei. Auch hier ist das Kobalt als niedrigere Oxydationsstufe denn Co_2O_3 abgeschieden.

Einwirkung des Wassers auf Purpureokobaltchlorid.

Das sogenannte Purpureochlorid oder β-Pentammoniochlorid kann in der That leicht gewonnen werden durch Kochen einer ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung mit übermangansaurem Kali und nachher mit starker Salzsäure; aber für Darstellung im Grossen eignet sich dies Verfahren nicht. Vortheilhafter ist es, 5 Th. Chlorkobalt mit ebenso viel Salmiak in 100 Th. Wasser gelöst mit 22 Th. starkem Ammoniak und 2 Th. Chlorkalk 24 Stunden an der Luft stehen zu lassen und dann mit viel Salzsäure zu kochen.

Wenn das Purpureochlorid in Wasser lange Zeit bei

100° erhalten wird, so scheidet sich ein schwarzes Pulver aus von der Zusammensetzung:

Kobalt	57,31
Sauerstoff	18,84
Kieselerde	12,42
Wasser	11,43

Das so gebildete Kobaltoxyd ist offenbar mit dem oben beschriebenen Co_4O_5 identisch. Die Zersetzung ist aber hier langsamer und unvollständiger als beim Luteokobaltsalz.

Das *Roseokobaltchlorid* oder *α-Pentammoniochlorid* ist nach Gibbs und Genth schwer rein zu erhalten. Nach dem Vf. gelingt dies leicht, wenn man 5 Th. krystallisirtes Kobaltchlorür in 90 C.C. Wasser löst und schnell 27,5 C.C. starkes Ammoniak und 2,5 Grm. übermangansaures Kali in 100 C.C. Wasser gelöst einträgt. Die Temperatur der Flüssigkeiten soll nicht über 18° sein. Nach 24stündigem Stehen an offener Luft filtrirt man vom Niederschlag ab und neutralisirt mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. gewöhnliche + 2 Vol. Wasser). Schliesslich fällt man durch ein Gemisch von 3 Vol. Salzsäure mit $^1/_3$ Vol. Weingeist, wäscht mit demselben und zuletzt mit Alkohol. An der Luft getrocknet besteht die Verbindung aus $5NH_3 . \text{Ͼo}Cl_3 . \dot{H}_2$. Kocht man sie mit einer Spur Salzsäure, so geht sie sofort in das Purpureochlorid über.

Krystallisirtes Chlorkobalt untersuchte der Vf. auf seinen Wassergehalt und fand, dass das Salz zwischen Papier abgepresst die von Brooke und Marignac angegebene Zusammensetzung $CoCl + 6\dot{H}$ hatte.

Theoretische Betrachtungen. Die oben erwähnten Zersetzungen der Kobaltamine durch Wasser lehren, dass stets viel Salmiak entsteht, dass von dem frei werden sollenden Ammoniak ein Theil zu Salpetersäure wird, dass stets etwas Kobaltchlorür frei wird und dass das ausscheidende Oxyd die Formel Co_4O_5 hat. Diese Thatsachen sucht der Vf. durch folgende Betrachtungen zu erklären.

Zuerst entsteht Kobaltchlorür und freies Chlor nach dem Schema:

$$2(\text{Ͼo}Cl_3 . 5NH_3) = 4CoCl + 10NH_3 + Cl_2 . \quad (I)$$

Ammoniak und Chlor und Wasser geben durch Wechselwirkung auf einander Stickstoff, Salpetersäure und Salmiak. Das Chlorkobalt aber wirkt so:

$$4CoCl + 2(\mathrm{Co}Cl_3 . 5NH_3) + (5 + n)\dot{H}_2 = Co_4O_5 . n\dot{H}_2 + 10(NH_3HCl). \qquad (II)$$

Da aber (I) nothwendig im Vorsprung vor (II) ist, so bleibt schliesslich ein wenig Kobaltchlorür nach beendeter Reaction übrig. Die Menge des für Oxydation verfügbaren Chlors beträgt 1/6 vom sämmtlich vorhandenen und ist äquivalent 1,02 p.C. des Ammoniaks für das Luteosalz, wenn man die Gleichung $3Cl_2 + 2NH_3 = N_2 + 6HCl$ ansetzt, oder äquivalent 0,38 p.C. des Ammoniaks, wenn man die Gleichung $4Cl_2 + NH_3 + 3\dot{H}_2 = \dot{H}\ddot{\ddot{N}} + 8HCl$ wählt. Hieraus würde sich für die Salpetersäure 1,41 berechnen, womit die obigen Versuche für die Salpetersäure nicht übereinstimmen; diese betrug weit weniger. Vergleicht man aber die Menge des gefundenen freien Ammoniaks mit der theoretisch berechneten, so ergiebt sich ein Verlust, welcher sich zu dem im Filtrat enthaltenen Kobalt nahezu wie $6NH_3 : Co_4$ verhält. Daraus darf man schliessen, dass im Filtrat wirklich die Verbindung $4CoCl + 2(\mathrm{Co}Cl_3(NH_3)_6)$ enthalten sei und durch ihre Einwirkung die Oxydationsstufe Co_4O_5 entstehe:

$$4CoCl + 2(\mathrm{Co}Cl_3 . 6NH_3) + (5 + n)\dot{H}_2 = (Co_4O_5)_2 + n\dot{H}_2 + 10(NH_3HCl) + 2NH_3.$$

Wahrscheinlich gilt diese Gleichung auch für die Zersetzung des Pentammoniochlorids durch Wasser, wenn man annimmt, dass das Hexammoniochlorid durch das freigewordene Ammoniak, welches ausserhalb der Wechselwirkung bleibt, gebildet wird. Mischt man die drei Substanzen in dem Verhältniss von $4CoCl, 2(\mathrm{Co}Cl_3 . 6NH_3)$ und 20 C.C. Wasser, so erhält man eine in der Wärme sehr beständige Mischung.

Auf Grund dieser Betrachtungen untersuchte der Vf. das Verhalten des *Kobaltchlorürs gegen Purpureochlorid*, welches nach der Gleichung

$$4CoCl + 2(\mathrm{Co}Cl_3 . 5NH_3) + (5 + n)\dot{H}_2 = 2Co_4O_5 + n\dot{H}_2 + 10(NH_3HCl)$$

erwartet wurde. Man kochte daher in vorstehenden Aequi-

valentverhältnissen (nur ein klein wenig mehr Chlorür wurde genommen) die beiden Salze an offener Luft $^3/_4$ Stunden lang und erhielt unter schwacher Ammoniakentwicklung einen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat $\ddot{C}o_3\dot{H}_2$, in welchem $^{54}/_{70}$ von der Gesammtmenge des im Versuch angewendeten Kobalts enthalten war. Als derselbe Versuch in geschlossenem Gefäss bei 100° 48 Stunden lang wiederholt wurde, bestand der Niederschlag aus:

Kobalt	64,52	entsprechend $\dot{C}o\ddot{C}o_6$
Sauerstoff	24,71	
Kieselerde	5,63	
Wasser	5,14	

und enthielt alles in den angewendeten Salzen vorhandene Kobalt. Aus diesen Versuchen erklärt sich vielleicht die Abweichung in der Zusammensetzung des Kobaltoxyds, welche einerseits Frémy, andererseits Gibbs und Genth erhielten.

Wenn das Luteokobaltsalz mit Kobaltchlorür nach der Gleichung

$$6CoCl + 2(CoCl_3 . 6NH_3) + (6 + n)\dot{H}_2 = 2Co_5O_6 + n\dot{H}_2 + 12(NH_3HCl)$$

in geschlossenen Gefässen 50 Stunden bei 90° und noch 47 Stunden bei 110—120° behandelt wurde, bestand der Niederschlag aus:

Kobalt	59,27	entsprechend
Sauerstoff	22,02	$2(Co_5O_6O) = \dot{C}o_2\ddot{C}o_4$
Kieselerde	13,88	
Wasser	4,83	

und $^{21}/_{22}$ vom anwesenden Kobalt war darin enthalten.

Wurde das Luteosalz in dem Verhältniss von $2(CoCl_3 . 6NH_3)$ zu 4CoCl in zugeschmolzenen Röhren 47 Stunden auf 80—100° erhitzt, so schied sich nebst Kieselerde Kobaltoxydhydrat $\ddot{C}o_3\dot{H}_2$ aus. Das Filtrat war neutral und enthielt so viel Kobaltchlorür und Luteosalz, dass man daraus ersieht: die beiden Salze treten in Wechselwirkung mit einander in dem Verhältniss von 2 Hexammoniochlorid : 3 Chlorür.

Immer wurde das Glas, in welchem eines der angeführten Polyammoniaksalze unter Druck bei 60—120° digerirt worden, sehr stark angegriffen, namentlich das weiche blei-

haltige Glas, aber auch das harte. Letzteres lieferte durchschnittlich 5 p.C., ersteres 13—15 p.C. Kieselerde in den braunen Niederschlag. Wenn derselbe Versuch mit blossem Ammoniak ohne Kobaltaminsalz gemacht wurde, fand sich das weiche Glas nicht merklich angegriffen. Digerirt man Kobaltoxyd mit starker Salmiaklösung, so wird das Glas ein wenig angegriffen. Es scheinen demnach die Pentamin- und Hexaminsalze heftiger wie Kalihydrat zu wirken.

Wenn Purpureosalz statt mit Ammoniak mit Anilin, Pyridin oder Aethylamin digerirt wird, so entsteht stets nur Hexammoniosalz, zum Beweis, dass das bei der Behandlung des Purpureosalzes entstehende Hexammoniosalz seine Entstehung dem aus dem Purpureosalz austretenden, nicht dem freien Ammoniak verdankt und dass dabei die zersetzende Wirkung des Wassers unerlässlich ist.

LII.

Ueber das Rhodium.

Für das Studium der Eigenschaften dieses Metalls, welches höchst wahrscheinlich von den Chemikern, die sich bisher damit beschäftigten, nicht ganz rein erhalten worden war, hat R. Bunsen als Darstellungsmaterial das aus den Mutterlaugen vom Platinchloridsalmiak durch Eisen ausgefällte Metallgemisch benutzt, welches reich an Palladium und Rhodium ist, aber von allen anderen Platinmetallen ebenfalls grössere oder geringere Mengen enthält. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 265.)

In dieser ersten Mittheilung über die Resultate seiner Versuche beschäftigt sich der Vf. nur mit der Methode der Trennung aller vorhandenen Platinmetalle von einander, welche abweichend von Claus' Verfahren gewählt wurde, da letzteres die Scheidung des Platins und Irids vom Rhodium auf die Behandlung mit gesättigter Salmiak- oder Chlorkaliumlösung gründet, während doch eine solche mit Rhodiumsalz gesättigte Chloridlösung erhebliche Mengen Kalium-Iridiumchlorid auflöst.

I. Die nächste Operation bestand im schwachen Glühen des fraglichen Metallgemisches mit $^1/_2$—$^1/_3$ seines Gewichts Salmiak bis zur völligen Verflüchtigung des letzteren, wodurch die schleimige Kieselerde pulverförmig, Iridium, Rhodium und Ruthenium unlöslich gemacht und die nicht zur Platingruppe gehörigen Metalle theilweis in Chloride verwandelt wurden. Mit roher käuflicher Salpetersäure zur Syrupsconsistenz eingedampft entwickelt sich dann gerade so viel Chlor, dass das Platin als Chlorid und das Palladium (wegen des vorhandenen Kupfers und Eisens) als Chlorür in Lösung gehen. Die mit Wasser vermischte und filtrirte Lösung giebt mit KCl gesättigt eine reichliche Menge gelbes Platindoppelsalz, welches mit Chlorkaliumlösung und dann mit Spiritus gewaschen wird. Die abgegossene Mutterlauge, in einer grossen verschliessbaren Flasche mit Chlor öfters geschüttelt (bis zur Sättigung), scheidet einen zinnoberrothen Niederschlag aus, der vorwaltend aus Kalium-Palladiumchlorid besteht, aber noch Platin (etwas über $^1/_4$ seines Gewichts als Kaliumdoppelsalz), Eisen, Kupfer, Rhodium und Iridium enthält. Die Mutterlauge von allen diesen successiven Fällungen hinterliess, eingedampft und mit wenig Wasser behandelt, nur noch einen schmutzig gelben Rückstand von Platinchloridkalium und in der Lösung befand sich nur Kupfer und kein durch Zink fällbares Platinmetall mehr.

Die Reinigung des zinnoberrothen Niederschlags geschah in folgender Weise: er wurde in Wasser gelöst, mit Oxalsäure eingedampft und mit Chlorkaliumlösung behandelt — Abscheidung reinen $KPtCl_3$. Das braune Filtrat gab eingedampft lauchgrüne grosse Krystalle von Kaliumpalladchlorür, frei von anderen Platinmetallen. Die Mutterlauge davon, mit Natronlauge neutralisirt, liess Eisen- und Kupferoxyd fallen, und gab hierauf mit Jodkalium alles Palladium als Jodür. Es ist Vorsicht hierbei nöthig, weil Ueberschuss von Jodkalium leicht Jodpalladium löst. Aus dem erhaltenen Jodpallad wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrom das Jod als Wasserstoffsäure wieder gewonnen.

Die Mutterlauge, aus der das Jodpallad gefällt ist, dampft man mit etwas KJ zur Trockne und erhält so ein

wenig Jodrhodium und Jodirid, welche man mit dem später zu verarbeitenden Material vereinigt.

II. Der Rückstand von der Behandlung in I mit Salpetersäure wird zunächst einer Art von Reinigung von Kieselerde, Tiegelbrocken u. dergl. und einer Zubereitung der Metalle für die nun folgende Aufschliessung unterworfen. Man schmilzt zu diesem Zweck Zink in gelinder Hitze, streut ein wenig Salmiak darauf und erreicht dadurch eine Reinheit und Leichtbeweglichkeit des Metalls, in Folge welcher es dem Quecksilber gleicht und alle mit ihm verbindbaren Metalle augenblicklich aufnimmt. Trägt man nun den besagten Rückstand in das 8fache seines Gewichts schmelzenden Zinks und unterhält einige Stunden das Schmelzen unter zeitweiligem Aufstreuen von Salmiak, und lässt nachher erstarren, so besteht der Tiegelinhalt aus 3 Schichten, deren oberste leicht durch Hammerschlag zu entfernende frei von Platinmetallen ist; die zweite dünne enthält in der Chlorzinkmasse eingebettete poröse Brocken einer Legirung von Zink mit Platinmetallen; die unterste macht den oft krystallisirten Regulus aus. Mit diesem vereinigt man die aus der zweiten Schicht ausgeschlämmten Brocken, schmilzt das Ganze noch einmal unter Zusatz von Zink und Salmiak um und giesst in Wasser. Die Granalien werden heftig und schnell von Salzsäure angegriffen und die dabei niederfallenden Platinmetalle lassen sich leicht auswaschen. Sie sind verunreinigt durch Blei, Kupfer, Eisen und Zink und werden von diesen Metallen nicht durch Salpetersäure oder Königswasser, worin sich viel der Platinmetalle lösen würden, sondern durch blosse Salzsäure befreit. In dieser lösen sich nicht nur Eisen und Zink, sondern auch Blei und Kupfer und zwar unter Wasserstoffentwicklung auf, weil die Platinmetalle mit den anderen ein galvanisches Element bilden. Wenn z. B. Blei für sich mit Chlorwasserstoffsäure bei 100° in 20 Minuten 23,5 Vol. Wasserstoff entwickelt, so giebt dasselbe Blei unter gleichen Umständen bei Zusatz einer Kalium-Iridchloridlösung 58 Vol. Wasserstoff. Für Kadmium sind diese Zahlen resp. 9,1 und 1040, für Kupfer 0 und 18,4, für Zinn 80 und 920.

Das Gemisch der aus Zink abgeschiedenen Platinmetalle ist ein feines schwarzes Pulver, welches bei mässiger Hitze unter Feuererscheinung explodirt, ohne irgend ein Gas zu entwickeln, was der Vf. dem Uebergang aus einem allotropen Zustand in den andern zuschreibt. Es besteht aus Rhodium und Iridium, verunreinigt durch Spuren der anderen Platinmetalle und Blei, Kupfer, Eisen und Zink. Man mischt es mit der 3—4fachen Menge entwässerten BaCl aufs Innigste und behandelt es in einem eigens vorgerichteten Apparat (man sehe die der Originalabhandlung beigegebene Tafel) im Chlorstrom so lange, bis eine Schicht Eisenchlorid im Hals des Kolbens sublimirt hat. Dann laugt man die rostbraune Masse mit Wasser aus und erhält eine Lösung, welche alle anwesende Metalle enthält, und einen Rückstand, der wesentlich aus Ruthenium besteht. Von 65 Grm. des Gemisches wurden 57 durch Chlor in Lösung gebracht.

Aus dieser Lösung wurde durch Schwefelsäure genau der Baryt entfernt und darauf durch Wasserstoff die Platinmetalle gefällt. Dies geschah in einem geräumigen kaum halb gefüllten Kolben, durch dessen doppelt durchbohrten Pfropfen ein mit einem grossen Döbereiner'schen Apparat in Verbindung stehendes Rohr den Wasserstoff oben unter dem Pfropf eintreten liess, während ein zweites Rohr kurz über der Flüssigkeitsoberfläche das Gas ableitete, so lange bis aller Wasserdampf im leeren Raum ausgetrieben war. Dann schloss man das Ableitungsrohr, das Zuleitungsrohr aber blieb offen, während der Kolben 5—6 Tage bei 100° erhalten wurde. Zuerst schieden sich Pt und Pd aus, dann folgte Rh und zuletzt überwog Ir, alle in Form von glänzenden Flittern, Blechen und Dendriten. Sie wurden mit Königswasser gekocht, dadurch Pt und Pd entfernt und nach obiger Weise von einander geschieden, aber die Mutterlauge davon enthielt auch noch Rh und Ir, die als Jodide niedergekocht und für spätere Scheidung bei Seite gesetzt wurden.

Das in Königswasser Unlösliche wird in Wasserstoff geglüht und wie vorher mit Chlorbaryum im Chlorstrom behandelt, die Lösung der Chlormetalle wie oben angegeben von

den letzten Spuren Platin und Palladium befreit und nun zur *Trennung des Iridiums vom Rhodium* geschritten. Diese geschieht folgendermaassen.

Man dampft die braunrothe Lösung mit Salzsäure ein, filtrirt, setzt viel $\dot{N}a\ddot{S}_2$ zu und lässt einige Tage kalt stehen. Es erfolgt ein citronengelber Niederschlag von schwefligsaurem Natron-Rhodium, die Lösung entfärbt sich fast. Im Wasserbad erwärmt setzt sie einen gelblich-weissen Niederschlag ab, dieser ist dasselbe Rhodiumdoppelsalz, gemengt mit ein wenig des analogen Iridiumsalzes. Wird das Filtrat zu kleinem Volum eingedampft, so erscheinen noch zwei Niederschläge: ein weisslich-gelber flockiger von Iridiumsalz mit Spuren Rhodium, und ein schwerer aus Krystallschuppen bestehend, der Iridium und vielleicht ein neues Metall enthält. In der Mutterlauge verblieben nur noch Spuren von Platinmetallen.

Die erwähnten gelben schwefligsauren Doppelsalze trägt man in erhitzte concentrirte Schwefelsäure ein und raucht deren Ueberschuss gerade ab. Behandelt man den Inhalt nun mit Wasser, so löst sich schwefelsaures Iridiumsesquioxyd mit chromgrüner Farbe und das Rhodium bleibt als fleischrothes Doppelsalz zurück. Dieses ist schwer und kann mit Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser gekocht, auch bis 250° C. erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Beim Glühen zerfällt es in Rhodium und Natronsulfat.

Die iridiumhaltigen Sulfite geben bei der letztgenannten Behandlung ein unreines Rhodium, das zweckmässig nochmals im Chlorstrom mit Chlorbaryum aufgeschlossen und einer gleichen Behandlung unterworfen wird.

Die grüne Iridiumsalzlösung dampft man ein und glüht den Rückstand in einem Porcellantiegel (im hessischen stehend) im Kohlenfeuer stark, wodurch Iridiumsesquioxyd entsteht und beim Auslaugen des Natronsulfats als schwarzes Pulver erhalten wird.

Das Resultat dieser Verarbeitung war folgendes. Aus 1 Kilogrm. der Platinrückstände wurden gewonnen:

117,5 Grm. $KPtCl_3$,
77 „ PdJ,
19 „ $KPdCl_3$,
33,2 „ schwefelsaures Rhodiumoxyd-Natron,
9,1 „ Ir_2O_3,
4,5 „ iridiumhaltiges Ruthenium.

LIII.

Einige Doppelsalze des Antimon- und Arsenfluorids.

Seine früheren Untersuchungen über die Tantal- und Niobfluoride führten Marignac zu analogen Untersuchungen über die Fluoride des Antimons und Arsens, indem er hier Stützen für seine Theorie über die Constitution der Tantal- und Niobverbindungen zu finden hoffte (Bibl. univ. Arch. des scienc. phys. et nat. t. 28).

Obwohl nun zunächst kein einziges Beispiel des Isomorphismus mit entsprechenden Niob- oder Tantalfluoridverbindungen sich ergeben hat, hält der Vf. die Frage doch noch nicht für abgeschlossen, weil die Antimon- und Arsenfluorid-Doppelsalze zu schlecht krystallisiren, als dass die aus den wenigen krystallographisch bestimmbaren Verbindungen gezogenen Schlüsse verallgemeinert werden dürften.

Die Resultate der Untersuchungen des Vfs. sind folgende:

1) Die Antimonfluorid-Verbindungen.

Ueber diese existirt neuerdings nur eine Arbeit von Flückiger (dies. Journ. 58, 72), welcher die Verbindungen des Antimonfluorürs, SbF_3, mit anderen Fluormetallen untersuchte. Er war nicht im Stande, die Antimonsäure in ein correspondirendes Fluorid zu verwandeln, während dem Vf. dies leicht gelang, und wenn man sich nach der wahrscheinlichen Ursache dieses Misslingens fragt, so könnte man höchstens muthmassen, Flückiger habe die Anwesenheit des Antimons in der Lösung des Fluorids durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen gesucht, was allerdings nicht angeht. Denn das Antimonfluorid, mit Schwefelwasserstoff gesättigt,

zeigt erst am zweiten Tage einen geringen Niederschlag, dessen Menge sehr allmählich sich vergrössert.

Das Antimonfluorid ist nicht krystallisirt zu gewinnen, es wird im Vacuo gummiartig und beim Erhitzen zersetzt es sich. Wenn seine saure Lösung mit Alkalien neutralisirt wird, so erhält man schwierig krystallisirbare Doppelfluoride, die sehr leicht löslich, selbst zerfliesslich sind und im trockenen Zustande sich unzersetzt erhalten, durch Auflösen und Abdampfen aber in Oxyfluoride zerfallen. Ihre Lösung wird weder durch Säuren noch durch Schwefelwasserstoff noch durch Alkalien oder deren Carbonate sogleich getrübt, im letzteren Fall entsteht nach einiger Zeit, schneller beim Kochen, eine Fällung.

Kalium-Antimonfluorid, $KF . SbF_5$, entsteht beim Concentriren der Lösung des gummiartigen antimonsauren Kalis in Flusssäure. Dünne rhombische Tafeln, sehr leicht löslich, luftbeständig.

Werden sie mit überschüssigem Fluorkalium krystallisirt, so scheiden sich schöne glänzende Krystalle, $2KF . SbF_5 + 2H_2\Theta$, aus, die dem monoklinischen System angehören (Axenverhältniss $a:b:c = 1,805:1:1,13$ Winkel $o = 89^0 16'$). Die Krystalle schmelzen bei etwa 90° und geben neben dem Wasser gleichzeitig Flusssäure ab.

Natrium-Antimonfluorid, $NaF . SbF_5$, erhält man durch Auflösen der folgenden Verbindung in Flusssäure und Verdampfen. Anscheinend würfelförmige, aber das Licht doppelt brechende Krystalle, welche zerfliesslich sind und 1,5—2,5 p.C. hygroskopisches Wasser enthielten. Trocken sind sie beständig, feucht erwärmt zersetzen sie sich in

Antimonoxyfluorid-Fluornatrium, $NaF . Sb\Theta F_3 + H_2\Theta$. Dieses Salz erhält man, wenn eine saure Lösung von Antimonfluorid mit kohlensaurem Natron versetzt und concentrirt wird. Kleine hexagonale Prismen mit Combinationen sehr spitzer Rhomboëder oder auch Dihexaëder, sehr leicht löslich, zerfliesslich.

Ammonium-Antimonfluorid, $NH_4F . SbF_5$. Kleine etwas zerfliessliche Nadeln (hexagonal). Mit überschüssigem Fluorammonium krystallisirt scheidet sich in etwas zerfliesslichen

geraden rhombischen Prismen (Axenverhältniss a : b : c = 0,9827 : 1 : 1,140) die Verbindung $2(2NH_4F.SbF_5) + H_2\Theta$ aus.

2) Die Arsenfluorid-Verbindungen.

Von diesen hat der Vf. nur einige Kalium-Doppelsalze dargestellt, welche noch schwieriger als die vorigen krystallisirt zu erhalten sind. Sie werden, wiewohl langsam, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und wenn man sie mit Schwefelsäure abraucht und unter der Rothgluth bleibt, so geht kein Arsen weg. Trocken sind sie wohl beständig, in Lösung aber zersetzen sie sich leicht.

Kalium-Arsenfluorid, $2(KF.AsF_5) + H_2\Theta$, scheidet sich aus einer sehr concentrirten Lösung des arsensauren Kalis in Flusssäure in kleinen flächenreichen Krystallen des geraden rhombischen (zweigliedrigen) Systems aus (Axenverhältniss a : b : c = 0,8396 : 1 : 0,2517). Sie schmelzen leicht und geben Wasser mit Flusssäure aus.

Kalium-Arsenoxyfluorid, $KF.As\Theta F_3 + H_2\Theta$, bildet sich sowohl durch wiederholtes Abdampfen des vorigen Salzes wie auch durch Lösen des arsensauren Kalis in ungenügender Flusssäure. Sehr spitze rhombische Blätter.

Kalium-Arsenfluorid, $2KF.AsF_5 + H_2\Theta$, entsteht aus jedem der beiden vorigen Salze, wenn sie mit überschüssigem Fluorkalium aus Flusssäure zum Krystallisiren gebracht werden. Glänzende luftbeständige Prismen des zweigliedrigen Systems (Axenverhältniss a : b : c = 0,8847 : 1 : 0,6453).

Durch wiederholtes Eindampfen dieser Verbindung erhält man ein in glänzenden Krystallen anschiessendes Oxyfluorid, dessen Zusammensetzung $4KF.As_2\Theta F_8 + 3H_2\Theta$ oder vielleicht $2KF.AsF_3 + 2KF.As\Theta F_3 + 3H_2\Theta$ ist.

Die Analyse der vorgenannten Verbindungen führte der Vf. in folgender Weise aus:

1) Das Wasser wurde durch Glühen mit überschüssigem Bleioxyd ermittelt. Das Ammonium-Antimonfluorid wurde mit Kalk erhitzt zur Bestimmung des Ammoniaks als Verlust.

2) Um das Antimon und Alkali zu ermitteln, wurde das betreffende Salz mit überschüssiger Schwefelsäure abgeraucht (wobei kein Antimon sich verflüchtigt), der Rückstand im

Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff lange digerirt, das Filtrat eingedampft und geglüht.

3) Eine approximative Bestimmung des Fluors (um die Oxyfluoride von den Fluoriden zu unterscheiden) geschah in folgender Weise: die doppelte Menge von der des zu analysirenden Salzes an kohlensaurem Kalk wurde causticirt und in Wasser mit Schwefelwasserstoff zur Lösung gebracht. Diese setzte man (filtrirt) zu der Lösung des Fluorsalzes und hierauf das gleiche Gewicht reines kohlensaures Kali. Dann wurde einige Stunden lang in verschlossenem Kolben warm digerirt und der Niederschlag, auf dem Filter ausgewaschen, nach H. Rose's Vorschrift behandelt. Im Filtrat kann das gelöste Schwefelantimon ausgefällt und bestimmt werden.

LIV.

Spectralreactionen verschiedener Flüssigkeiten.

Reynolds hat das Verhalten verschiedener Farbstofflösungen in einem Spectroskop geprüft, welches ein Schwefelkohlenstoffprisma von 59° brechender Kante enthielt (Chem. News 1868, No. 452, p. 49).

Bekanntlich hat Anderson aus der Opiansäure eine Verbindung von der Zusammensetzung des Alizarins dargestellt und der Vf. hat diese mit dem aus Krapp gewonnenen Alizarin verglichen. Sie verhalten sich beide im Spectroskop ganz verschieden. Denn das Krapp-Alizarin zeigt 2 Absorptionsstreifen, einen bei Fraunhofer's b (stark) und einen bei F (schwach), das andere Alizarin hat einen sehr starken bei D und einen bei F (verwaschen uud in den letzten brechbarsten Theil, der ganz absorbirt wird, verschwindend).

Rufigallussäure, durch Schwefelsäure und Gallussäure bereitet, hat bekanntlich ebenfalls Aehnlichkeit mit Krapp-Alizarin, unterscheidet sich aber durch die Spectralreaction. Ihre Lösung in Schwefelsäure (hinlänglich verdünnt) zeigt 4 Absorptionsstreifen, davon der bei D und E stark, der zwischen b und F und F und G schwach. Beim Erhitzen ver-

schwinden sie und kehren beim Erkalten wieder zurück. Alaun bildet mit Rufigallussäure eine purpurne Lösung, die viel Licht zwischen D und F absorbirt, die anderen Spectraltheile aber hell lässt. Ganz anders Alizarin.

Murexid aus Harnsäure und der Purpurfarbstoff aus Amalinsäure verhalten sich spectroskopisch nicht merklich verschieden, auch wenn man zu jedem Kalihydrat zusetzt. Es ist nur das Spectrum im Grün etwas geschwächt, ohne Absorptionsstreifen darzubieten. Wenn aber der Purpurfarbstoff statt aus Amalinsäure aus reinem Caffeïn mit Salzsäure, chlorsaurem Kali und Zusatz von Ammoniak bereitet wird, so dass das letztere auf der Lösung schwimmend sich erst allmählich damit mischt, so zeigt die so entstandene purpurfarbige Lösung zwei scharfe Absorptionsbänder, eins zwischen D und E, das andre zwischen b und F.

Abkochung von *Campecheholz* besitzt einen starken Absorptionsstreifen nahe bei D, der sich nach E hin abschattirt von F bis Ende. Das Violett ist alles absorbirt; ebenso wenn Ammoniak zugesetzt wird, nur tritt dann ein neuer Streif zwischen b und F (schwach) dazu; erwärmt man mit Alaunlösung, so ist nur der Streif bei D sichtbar. Der alkoholische Campecheholzauszug ist blassgelb und absorbirt nur die blauen Strahlen bei b, sonst nichts; setzt man Ammoniak zu, so entsteht das scharfe Band bei D und alles übrige ist hell. Ganz so verhält sich reines an der Luft oxydirendes Hämatoxylin.

Wässrige Infusion von *Brasilienholz* (*Caesalp. crispa*) ist blass braungelb und hat einen starken Absorptionsstreif zwischen D und E und einen viel schwächeren zwischen E und b, während von da an bis Ende des Violett alles absorbirt ist. Zusatz von Säure macht letzteren verschwinden und zeigt den ersteren nur verwaschen. Zusatz von Ammoniak macht die Lösung schön rubinroth und sie zeigt dann nur einen Absorptionsstreif zwischen D und E, während beide Enden des Spectrums klar und hell sind. Erwärmt man den wässrigen Auszug mit Alaunlösung, so tritt allgemeine Absorption des Grün ein. Der alkoholische Auszug des Brasilienholzes verhält sich genau so.

Preisser's farbloses Brasilin verhält sich mit Ammoniak behandelt ebenso wie die obige Lösung.

Das weingeistige Infus von *Rothholz* (Camwood or Barwood) besitzt drei Absorptionsstreifen, einen starken bei b, einen etwas schwächeren zwischen F und G (näher an F) und einen ganz schwachen verwaschenen bei G. Setzt man Kali oder Ammoniak zu, so zeigt die neue purpurrothe Lösung nur zwei Streifen, einen schwachen bei D und einen stärkeren bei F. Kocht man mit einem Tropfen Alaunlösung, so verschwinden alle Streifen und das Spectrum schattirt sich nur dunkel zwischen E und F. Aehnliches tritt ein bei Zusatz von Salpetersäure, aber die Schattirung findet zwischen D und E statt.

LV.

Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze.

Von

H. Hlasiwetz.

(A. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. April 1867.)

Strecker sprach, nachdem er aus der Galläpfelgerbsäure durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Gallussäure und Zucker erhalten hatte, zuerst die Vermuthung aus, dass auch andere Gerbsäuren einer solchen Spaltung nach Art der Glucoside fähig sein dürften, und theilte damals schon mit, dass ihm auch die Catechugerbsäure, Glucose geliefert habe*).

Später fand Stenhouse, dass die Sumachgerbsäure identisch ist mit Eichengerbsäure und Zucker liefert.

Auch aus den Gerbstoffen der Weidenrinde, der Valonia *(Quercus aegilops)*, der Mirobolanen *(Terminalia Chebula)*, der Granatäpfelrinde und der Rinde von *Quercus pedunculata* erhielt er Zucker. Der Gerbstoff des Thees dagegen gab ihm weder Zucker noch Gallussäure**).

---

*) Dies. Journ. 56, 184. Neubauer war diese Zersetzung der Catechugerbsäure nicht gelungen. Dies. Journ. 67, 257.

**) Jahresber. d. Chem. 1861, p. 383. Diese letztere Angabe ist

Durch meine früheren und die vorstehenden Untersuchungen sind nun gleichfalls einige Beweise für die, den Glucosiden verwandte Natur der Gerbsäuren beigebracht.

Die neben dem Zucker auftretenden Producte sind entweder Säuren oder indifferente, amorphe, braune Substanzen, und von den letzteren geben einige bei der Oxydation mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, andere neben der Protocatechusäure auch Phloroglucin.

Es fällt nun sofort auf, dass durch dieses Verhalten diese Gerbsäuren in einer Beziehung zu einigen anderen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindungen treten, deren Constitution schon genauer gekannt ist.

Die Tabelle drückt dieses Verhältniss ganz allgemein aus.

	Zerfällt in
Galläpfelgerbsäure . . .	Zucker und Gallussäure
Granatgerbsäure	Zucker und Ellagsäure
Kaffeegerbsäure	Zucker und Kaffeesäure
Chinagerbsäure	Zucker und Chinaroth
Chinovagerbsäure . . .	Zucker und Chinovaroth
Filixgerbsäure	Zucker und Filixroth
Ratanhiagerbsäure . . .	Zucker und Ratanhiaroth
Quercitrin	Zucker und Quercetin
Rutin	Zucker und Quercetin

	Giebt mit Kalihydrat oxydirt		
Gallussäure . . .	Pyrogallussäure	und	Kohlensäure
Ellagsäure . . .	Gallussäure *)	und	?
Kaffeesäure . . .	Protocatechusäure	und	Essigsäure
Chinaroth . . .	Protocatechusäure	und	Essigsäure
Chinovaroth . . .	Protocatechusäure	und	Essigsäure
Filixroth	Protocatechusäure	und	Phloroglucin
Ratanhiaroth . .	Protocatechusäure	und	Phloroglucin
Quercetin	Protocatechusäure	und	Phloroglucin
Maclurin	Protocatechusäure	und	Phloroglucin
Luteolin	Protocatechusäure	und	Phloroglucin
Scoparin	Protocatechusäure	und	Phloroglucin
Catechin	Protocatechusäure	und	Phloroglucin
Kastanienroth **) .	Protocatechusäure	und	Phloroglucin.

---

durch das, was ich zuletzt über die Bestandtheile des Thees mitgetheilt habe, widerlegt.

*) Nach vorläufigen Versuchen von Herrn Rembold.

) Rochleder, dies. Journ. **100, 346.

Geht man auf die Constitution der Gerbsäuren näher ein, so wirft sich vor allem die Frage auf, ob sie auch wirkliche Glucoside sind, weil sie Zucker bei der Zersetzung liefern wie diese.

Die Thatsache dieser Zuckerbildung allein scheint nicht ausreichend, um diese Frage bestimmt zu bejahen.

Nichts beweist, dass der Zucker in ihnen schon präformirt oder so vorbereitet war, wie in den echten Glucosiden.

Diese letzteren sind fast sämmtlich krystallisirt, wie der aus ihnen abscheidbare Zucker; die Gerbsäuren sind alle amorph.

Diese äusseren Eigenschaften sind nicht ganz gleichgiltig, weil sie doch mit bedingt sind durch die Eigenschaften der Bestandtheile.

Der aus den Gerbsäuren abscheidbare Zucker schien zwar in den meisten Fällen wesentlich Traubenzucker zu sein, allein seiner vollkommenen Reinheit konnte man nicht immer vergewissert sein. Die Gerbsäuren spalten sich nicht alle so schnell wie die echten Glucoside. Es gehört bei einigen andauerndes Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien dazu, und diese Behandlungsweisen können auf den Bestand des Zuckers unmöglich ohne alle Wirkung sein. Es wird sich ein Theil desselben in jene, als Glucinsäure, Apoglucinsäure u. s. w. beschriebenen Verbindungen verwandeln, deren Diagnose und Trennung bis jetzt noch so schwer ist.

Auf eine nähere Charakterisirung dieser zuckerartigen Substanzen ist darum nicht näher eingegangen. Wer sich mit diesem Gegenstande näher befasst hat, kennt die Schwierigkeiten die es hat, mit kleinen Mengen solcher amorpher, zersetzlicher, kaum ohne Veränderung zu trocknender Substanzen, exacte Resultate zu erhalten.

Es wurde auch nicht versucht, für alle diese Gerbsäuren neue Formeln vorzuschlagen, die in mehr als einer Rücksicht unsicher sein müssten.

Vielleicht lässt es sich in der Folge genauer beweisen, dass parallel den eigentlichen Glucosiden, die Zuckerderivate sind, es Verbindungen giebt, die vom Dextrin und den Gummiarten abstammen. Voraussichtlich würden diese amorph sein,

müssten aber bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien gleichfalls Zucker geben. Ich vermuthe, dass die Gerbsäuren solche Verbindungen sind.

Auf analytischem Wege würde freilich der Beweis für diese Vermuthung nicht beizubringen sein, da bei der veränderlichen Natur dieser Kohlehydrate auf die Trennung auch gleich die Umwandlung folgen würde, allein vielleicht findet man noch eine synthetische Methode, Zucker und Dextrinverbindungen mit organischen Säuren u. s. w. herzustellen, so wie man künstliche Fette erzeugen kann.

Auch könnten manche dieser Verbindungen Derivate des Mannits sein, der sich so häufig neben Traubenzucker findet, und es liessen sich dann etwa folgende nähere Gruppen unterscheiden:

I. Glucoside. Geben bei der Spaltung Glucose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren (auch Fermente).

a) Die Glucose und das zweite Spaltungsproduct treten zu je einem Molekül aus.

Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Salicin....

b) Es wird mehr als ein Molekül Glucose abgespalten.

Daphnin, Aesculin, Jalappin, Scammonin, Helleborin, Turpetin....

c) Es wird ein Molekül Glucose, daneben zwei Moleküle anderer Verbindungen, abgespalten.

Populin, Benzohelicin, Gratiolin (?), Bryonin (?), Ononin*)....

II. Phloroglucide. Die durch Spaltung entstehende Zuckerart ist Phloroglucin. Die Spaltung bewirken ätzende Alkalien und concentrirte Mineralsäuren.

Phloretin, Quercetin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filixsäure....

---

*) Das Ononin zerfällt mit schwachen Alkalien in Onospin und Ameisensäure, das Onospin mit Säuren in Ononetin und Zucker.

Das Ononetin ist, wie ich durch spätere Versuche weiss, noch einer Zersetzung in eine krystallisirbare Säure und eine aromatische Verbindung fähig.

Ich werde die Untersuchung wieder aufnehmen, und die, bis dahin vorläufigen Formeln festzustellen suchen.

III. Phloroglucoside. Geben zwei verschiedene Zuckerarten: Glucose und Phloroglucin. Die Glucose ist durch verdünnte Mineralsäuren abtrennbar, das dann erhaltene resultirende Phloroglucid zersetzt sich durch Alkalien.

Phloridzin, Quercitrin, Robinin, Rutin....

IV. Gummide. Liefern als Umwandlungsproduct Glucose.

Gerbsäuren (?), Carminsäure (?).

V. Mannide. Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Derivat des Mannits.

Chinovin, Kaffeegerbsäure (?).

VI. Stickstoffhaltige Glucoside.

Amygdalin, Solanin, Indican, Chitin.

Eine, für die Synthese der Glucoside u. s. w. nöthige Vorarbeit ist die Ueberführung des Traubenzuckers in Rohrzucker. Wenn, wie es wahrscheinlich ist, diese beiden Verbindungen sich verhalten wie Aethylenalkohol zu Diäthylenalkohol, so wird, wenn man erst zwei Moleküle Traubenzucker zu einem Molekül Rohrzucker verbinden kann, es wohl auch möglich sein, den Zucker in die Form von Glucosiden zu bringen.

Mit der Kenntniss eines Verfahrens Verbindungen verschiedener Art zu combinirten, den Polyalkoholen entsprechenden Verbindungen zu verdichten, löst sich dann auch wahrscheinlich die Frage nach der Natur des Galläpfelgerbstoffs oder Tannins, den Strecker als ein Glucosid betrachtet, während Rochleder *) behauptet, dass der Zucker, den das Tannin bei der Behandlung mit Säuren liefert, von einem Nebenbestandtheil herrührt, der durch weitere Reinigung jedoch so weit herabgedrückt werden kann, dass die Menge des erhaltenen Zuckers nur 4 p.C. vom Gewichte des, zur Zersetzung verwendeten Tannins beträgt. Seine Resultate bestätigen die Versuche von W. Knop, der bis auf 4—6 p.C. Verlust, der aus Ellagsäure und einem Kohlehydrat bestand, alles Tannin in Gallussäure überführte. Auch Stenhouse theilte mit, dass bei Anwendung hinlänglich verdünnter

*) Dies. Journ. **74**, 399.

Schwefelsäure oder Salzsäure fast die ganze Menge des angewandten Tannins als Gallussäure erhalten wird *).

Nach Rochleder's Versuchen müsste man annehmen, dass bei der Spaltung des Tannins wenigstens 11 Aeq. Gallussäure auf 1 Aeq. Zucker entstehen, und er fasst darum das Tannin als eine Verbindung auf, die zur Gallussäure in dem Verhältniss steht, wie Dextrin zu Traubenzucker.

Ist das Tannin kein Glucosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure so entspricht, wie der Diäthylenalkohol dem gewöhnlichen Glycol, und es hätte dann die Formel, die zuerst Mulder dafür aufgestellt hat.

$$\underbrace{2C_7H_6O_5}_{\text{Gallussäure}} - H_2O = \underbrace{C_{14}H_{10}O_9}_{\text{Tannin}}.$$

Damit stimmen auch die Analysen des Tannins und seiner Salze so weit als es bei solchen schwer zu reinigenden Verbindungen zu erwarten ist. Die Salze zeigen dann einfache Verbindungsverhältnisse, und man bedarf der Annahme nicht, dass solche, die wie die des Kaliums und Natriums nach ein und demselben Verfahren dargestellt sind, Gemische verschieden basischer Verbindungen seien, die man bei der Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ machen muss.

Die angedeuteten Beziehungen der Gerbsäuren zu anderen Glucosiden veranlassen mich, an dieser Stelle noch einmal kurz auf die Verhältnisse einiger Verbindungen zurückzukommen, mit deren Untersuchung ich mich früher (zum Theil in Gemeinschaft mit Dr. L. Pfaundler) beschäftigt habe: des Phloroglucins, Morins, Maclurins, des Quercetins und seiner Zersetzungsproducte nämlich. Ich entnehme den Mittheilungen hierüber **) nur so viel, als zur Erklärung gerade nothwendig erscheint. Die hypothetischen Annahmen die ich mache, widersprechen, wie ich glaube, nicht den jetzt geltenden Theorien.

Phloroglucin. Leitet man mit Würtz das Phloroglucin von einem dreiatomigen Radical ab, so ist seine Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$.

*) Gmelin's Handb. 7, 885.

**) Ueber das Quercitrin vergl. dies. Journ. 94, 65.

Behandelt man es mit Wasserstoffsäuren (HCl,HF) in der Hitze*), so entsteht daraus ein wasserärmeres Product, welches zu ihm in dem Verhältniss steht, wie der Diglycerinalkohol Lourenço's zum Glycerin.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3}_{\text{Glycerin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \\ H_4 \end{matrix}\right\} \Theta_5}_{\text{Diglycerinalkohol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3}_{\text{Phloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3 \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} \Theta_5}_{\text{Diphloroglucin}}$$

Das Phloroglucin giebt ein Bromid $\left.\begin{matrix} C_6Br_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta$, dann Substitutionsproducte mit Säureradicalen (Acetyl, Benzoyl, Butyryl), es findet sich in der Form der Filixsäure als zusammengesetzter Aether, es liefert endlich ein Amid**), welches dem Glyceramin entspricht.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta_2 \end{matrix}}_{\text{Glyceramin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_6H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \Theta_2 \end{matrix}}_{\text{Phloramin}}$$

In nächster Beziehung zum Phloroglucin steht das *Morin*.

Das Morin geht ohne Bildung eines zweiten Products in Phloroglucin über, wenn man es mit nascirendem Wasserstoff behandelt oder mit Kalihydrat erhitzt.

Es ergab die Formel $C_{12}H_{10}\Theta_6$, der auch einige Verbindungen mit K, Na, Ca, Ba und Pb entsprechen.

Stark erhitzt verliert es Wasser und wird zu $C_{12}H_8\Theta_5$.

Das Diphloroglucin, $C_{12}H_{10}\Theta_5$, und das Morinhydrat, $C_{12}H_{10}\Theta_6$, unterscheiden sich also nur um den Betrag von Θ, welchen das Morin mehr enthält.

Man kann es als ein Hydroxylsubstitutionsproduct des Diphloroglucins betrachten, und es dürfte am ehesten aus diesem künstlich zu gewinnen sein.

---

*) Dies. Journ. 97, 154.

**) Ann. d. Chem. 99, 203.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{Diphloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2.HO\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{Morinhydrat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2.HO\\C_6H_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Morinanhydrid}}$$

An das Morin schliesst sich das *Paradatiscetin* an.

Dieser Körper ist ein Zersetzungsproduct des Quercetins*) und bildet sich bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat, wenn man dieses nicht zu lange darauf einwirken lässt.

Es scheidet sich in der Regel sofort nach dem Absättigen der alkalischen Masse beim Auskühlen in gelblichgrauen Flocken aus, und bildet gereinigt gelbliche glänzende Nadeln, die sehr schnell anschiessen. Es giebt schön krystallisirte Verbindungen mit Ba, Sr und Ca.

Die Formel $C_{15}H_{10}O_6$ drückt seine empirische Zusammensetzung aus, welche dieselbe ist wie die des Datiscetins.

Es giebt als einziges Zersetzungsproduct beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin.

Wenn man seine Formel verdoppelt ($C_{30}H_{20}O_{12}$), so lässt es sich betrachten, als ein, aus Morin und Phloroglucin entstandenes condensirtes Product, als Dimorinphloroglucin.

$$\underbrace{2C_{12}H_8O_5}_{\text{Morin}} + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} - H_2O = \underbrace{C_{30}H_{20}O_{12}}_{\text{Paradatiscetin}}.$$

Seine nähere Formel ergäbe sich dann zu

$$\left.\begin{matrix}2C_6H_2.HO\\3C_6H_3\\H_5\end{matrix}\right\}O_{20}.$$

Nach dieser Auffassung erklärt es sich auch, dass die Ausbeute an diesem Körper eine sehr wechselnde ist. Die erhaltene Menge steht im Verhältniss zur Dauer der Behandlung des Quercetins mit Kali. Er kann, unterhält man die Einwirkung sehr lange, ganz zersetzt werden, und statt seiner tritt dann nur Phloroglucin auf.

Das *Quercetin* wurde von Pfaundler und mir als eine

*) Von Kraut (Gmelin's Handb. 5, 1397) als Alphaquercetin beschrieben; vergl. auch dies. Journ. **94**, 91.

Morinverbindung betrachtet. Wir hatten durch die Einwirkung des Kalis auf dasselbe neben dem Paradatiscetin noch zwei Producte abgespalten.

Das eine, $\text{Ꞓ}_{15}\text{H}_{10}\Theta_7$, nannten wir *Quercetinsäure*, das andere, $\text{Ꞓ}_8\text{H}_6\Theta_5$, *Quercimerinsäure.*

Beide sind Zwischenglieder einer Zersetzung, die mit der Bildung von *Protocatechusäure* endet.

Phloroglucin und Protocatechusäure sind die einzigen Zersetzungsproducte, wenn man das Quercetin mit Kali bis zur starken Wasserstoffentwickelung erhitzt.

Leitet man den Process vorsichtig, so treten die beiden intermediären Producte auf, deren Gewinnung und Trennung a. a. O. beschrieben ist.

Wir formulirten dieses Verhältniss in folgender Weise:

$$\text{I. } \underbrace{\text{Ꞓ}_{15}\text{H}_{10}\Theta_7}_{\text{Quercetinsäure}} + \underbrace{\text{Ꞓ}_{12}\text{H}_{10}\Theta_6}_{\text{Morin}} = \underbrace{\text{C}_{27}\text{H}_{18}\Theta_{12}}_{\text{Quercetin}} + \text{H}_2\Theta.$$

$$\text{II. } \underbrace{\text{Ꞓ}_{15}\text{H}_{10}\Theta_7}_{\text{Quercetinsäure}} + \text{H}_2\Theta + \Theta = \underbrace{\text{Ꞓ}_8\text{H}_6\Theta_5}_{\text{Quercimerinsäure}} + \underbrace{\text{Ꞓ}_7\text{H}_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}}.$$

$$\text{III. } \underbrace{\text{Ꞓ}_8\text{H}_6\Theta_5}_{\text{Quercimerinsäure}} + \Theta = \underbrace{\text{Ꞓ}_7\text{H}_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \text{Ꞓ}\Theta_2.$$

Für eine Erklärung der Constitution dieser Verbindungen will ich zwei Voraussetzungen machen.

Nach den letzten Mittheilungen von Dr. Barth ist die Protocatechusäure dreibasisch und leitet sich von dem Radical $\text{Ꞓ}_7\text{H}_3\Theta$ ab. Diesem Radical würde ein dreiatomiges Alkoholradical entsprechen. Es wäre $\text{Ꞓ}_7\text{H}_5$, und $\text{Ꞓ}_7\text{H}_3\Theta$ würde sich davon ableiten wie das Radical der Glycerinsäure von dem des Glycerins.

Es sei ferner angenommen, die Quercimerinsäure enthalte das combinirte Radical $\text{Ꞓ}_7\text{H}_3\Theta\frown.\text{C}\Theta^{(III)}$, so wäre ihre Formel

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_7\text{H}_3\Theta\frown.\text{Ꞓ}\text{O} \\ \text{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

= Carboxyprotocatechusäure, und ihre Umwandlung in Protocatechusäure auszudrücken durch:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta . C\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3}_{\text{Quercimerinsäure *)}} + \Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3}_{\text{Protocatechusäure}} + C\Theta_2.$$

Die *Quercetinsäure* erhielte die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta . C\Theta \\ C_7H_5 \\ H . H\Theta \end{matrix}\right\} \Theta_4 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ C_7H_5 \\ C\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_5.$$

Sie geht bei längerer Einwirkung des Kalis gänzlich in Protocatechusäure über.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ C_7H_5 \\ C\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_5 + H_2\Theta + \Theta_2 = \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3 \\ \left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3 \end{matrix} + C\Theta_2.$$

Mit dieser Annahme sind nun die Zersetzungen, die das Quercetin durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff erleidet auch leichter verständlich.

Man erhält durch diese Reaction neben Phloroglucin zwei Producte, die durch Aether ausgezogen und von Phloroglucin durch Bleizucker getrennt werden können.

Sie befinden sich in dem entstehenden Niederschlag und wurden aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Das eine ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt leicht; das zweite bleibt in den Laugen und krystallisirt erst nach längerer Zeit.

Für die erste Verbindung A wurde die Formel $C_{13}H_{12}\Theta_5$ als die wahrscheinlichste bezeichnet.

Für die zweite B ergab sich $C_7H_8\Theta_3$.

Die erste giebt mit Kali geschmolzen wieder Protocatechusäure und Phloroglucin.

---

*) Von der Gallussäure unterscheidet sich die Quercimerinsäure durch einen höheren Kohlenstoffgehalt.

$$\underbrace{C_7H_6\Theta_5}_{\text{Gallussäure}} \qquad \underbrace{C_8H_6\Theta_5}_{\text{Quercimerinsäure}}$$

in rationellen Formeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_2 . C\Theta \\ H_4 \end{matrix}\right\} \Theta_3}_{\text{Gallussäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta . C\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3.}_{\text{Quercimerinsäure}}$$

$$\underbrace{\Theta_{13}H_{12}\Theta_5}_{A} + \Theta_2 = \underbrace{\Theta_7H_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}}.$$

Sie giebt ferner bei weiterer Behandlung mit alkalischen Laugen in der Hitze die Verbindung B ($\Theta_7H_8\Theta_3$) neben neuen Mengen Phloroglucin.

$$\underbrace{\Theta_{13}H_{12}\Theta_5}_{A} + H_2\Theta = \underbrace{\Theta_7H_8\Theta_3}_{B} + \underbrace{\Theta_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}}.$$

(Die Zersetzung ist von uns beim Kochen der Lösung mit Natriumamalgam beobachtet. Offenbar wirkt jedoch hierbei blos das Alkali und der Wasserstoff verhindert nur, dass sich das in alkalischer Lösung für den Sauerstoff sehr empfindliche Product $\Theta_7H_8\Theta_3$ oxydirt.)

Es ist in unserer Abhandlung bemerkt, dass $\Theta_7H_8\Theta_3$ zur Protocatechusäure in dem Verhältniss eines Alkohols zu seiner Säure stehen könnte. In der That oxydirt sich die Verbindung mit Kali leicht zu Protocatechusäure. Man hätte dann:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Verbindung B}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_7H_3\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Protocatechusäure}}$$

und was den Körper A = $\Theta_{13}H_{12}\Theta_5$ betrifft, so gestaltet sich unter dieser Voraussetzung seine Formel zu der eines Abkömmlings des Diphloroglucins, worin Θ_6H_3 durch Θ_7H_5 ersetzt ist.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_6H_3\\\Theta_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Diphloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_6H_3\\\Theta_7H_5\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Verbindung A}}.$$

Man bemerkt, dass die Verbindung $\Theta_{13}H_{12}\Theta_5$ bei der Oxydation mit Kali dieselben Producte liefert wie das Maclurin (Moringerbsäure) und das

Catechin. Ich habe (Ann. d. Chem. **134**, 118) gezeigt, dass alle die zahlreichen Analysen dieses Körpers der Formel $\Theta_{19}H_{18}\Theta_8$ angepasst werden können. Bringt man diese auf Grund der Oxydation des Catechins zu Phloroglucin und Protocatechusäure unter denselben Gesichtspunkt wie die der vorigen Verbindung, so ergiebt sich:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_3\\ \Theta_7H_5\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5 \qquad \left.\begin{matrix}2\Theta_6H_3\\ \Theta_7H_5\\ H_7\end{matrix}\right\}\Theta_8$$

Verbindung A — Catechin

Einige Versuche, die später Herr A. Grabowski angestellt hat, haben gezeigt, dass man aus Catechin durch blosses Kochen mit Kalilauge Phloroglucin gewinnen kann.

Der zweite hierbei auftretende Bestandtheil ist jedoch so veränderlich und schwierig krystallisirbar, dass er noch nicht von genügender Reinheit erhalten werden konnte.

Als Bestätigung für meine Ansicht, dass zwischen den genannten Körpern ein naher Zusammenhang besteht, ist es mir nicht unwichtig, anführen zu können, dass das Bombay Catechu auch etwas *Quercetin* enthält.

Als von einem ätherischen Auszug desselben der Aether verdampft, und der Rückstand im Wasser aufgenommen wurde, setzte die ziemlich concentrirte Flüssigkeit gallertartige, durchscheinende Massen an, in welchen sich bei längerem Stehen weisse Krystallpunkte bildeten. Mit einem Pistill verrieben, schritt die Krystallisation rasch vor und das Ganze verwandelte sich in einen schwach gefärbten Brei feiner weicher Krystalle.

Beim Wiederauflösen in warmem Wasser hinterblieb nun eine kleine Menge eines citronengelben krystallinischen Pulvers, welches allen mir wohlbekannten Reactionen nach nichts anderes war als Quercetin.

Eine Ueberführung des Quercetins in Catechin scheint mir nicht unmöglich zu sein *).

Machurin **). In Uebereinstimmung mit dem Angeführten schreibe ich die nähere Formel dieser Verbindung

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_3\\ \Theta_7H_3\Theta\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5.$$

Diese Formel mit der des Körpers A aus Quercetin ver-

*) Vergl. auch Rochleder: „über die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaumes“, dies. Journ. **100**, 247.

) Dies. Journ. **94, 74.

glichen macht die Entstehung derselben Zersetzungsproducte beider leicht erklärlich.

$$\underbrace{C_{13}H_{10}O_6}_{\text{Maclurin}} + H_2O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}}.$$

Lässt man auf Maclurin nascirenden Wasserstoff einwirken, so erhält man, je nachdem man hierzu Zink und Schwefelsäure oder Natriumamalgam benutzt, verschiedene Producte. Das Phloroglucin wird in beiden Fällen abgetrennt.

Im ersteren entsteht daneben ein, wegen seiner auffälligen Farbenreactionen *Machromin* genannter farbloser krystallisirter Körper, $C_{14}H_{10}O_5$, im zweiten eine nicht krystallisirt zu erhaltende Substanz, für welche als mögliche Formel $C_{14}H_{12}O_5$ berechnet wurde *).

Das Phloroglucin scheint bei der Bildung dieser Verbindungen nicht betheiligt zu sein und demnach wäre der Vorgang:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_7H_3O\\H_4\end{matrix}\right\}O_5\right)}_{\text{Maclurin}} + H_4 = \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right)}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_3\\C_7H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{Machromin}} + H_2O.$$

Die Formel der zweiten Verbindung entbehrt der Controle; allein es ist möglich, dass der Vorgang bei der Reduction des Maclurins durch Natriumamalgam nur in soweit verschieden verläuft, dass der Bildung des Machromins eine Hydrirung folgt, so dass daraus entstehen kann

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5$$

d. i. der Dialkohol der Protocatechusäure, zu dem sich die erhaltene Substanz $C_{14}H_{12}O_5$ wie ein intermediäres Glied verhielte $= \left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_3\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$.

Luteolin. Die letzte Untersuchung Rochleder's weist nach, dass das Luteolin sich beim Erhitzen mit Kalihydrat ganz so verhält wie das Maclurin: Es zerfällt in Protocate-

*) Dies. Journ. 94, 74.

chusäure und Phloroglucin *). Darnach lässt es sich betrachten als eine, durch Condensation von Maclurin und Protocatechusäure entstandene Verbindung

$$\underbrace{C_{13}H_{10}\Theta_6}_{\text{Maclurin}} + \underbrace{C_7H_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}} - H_2\Theta = \underbrace{C_{20}H_{12}\Theta_8}_{\text{Luteolin}}$$

oder typisch:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_3\Theta \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Maclurin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} 2C_7H_3\Theta \\ C_6H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} \Theta_6}_{\text{Luteolin}}$$

Gruppirt man die hier besprochenen Verbindungen in eine Tabelle, so wird ihr Zusammenhang leichter überschaulich.

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} \Theta_3}_{\text{Phloro-glucin}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_6H_3 \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Diphloro-glucin}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_2 . H\Theta \\ C_6H_3 \\ H_2 \end{array}\right\} \Theta_4}_{\text{Morinanhydrid}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_6H_2 . H\Theta \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Morinhydrat}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} 2C_6H_2 . H\Theta \\ 3C_6H_3 \\ H_5 \end{array}\right\} \Theta_{10}}_{\text{Paradatiscetin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{\prime\prime\prime}{C_7}H_5 \\ H_3 \end{array}\right\} \Theta_3}_{\text{Körper B aus Quercetin mit NaHg}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_5 \\ C_7H_5 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5}_{?} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_5 \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Product A aus Quercetin mit NaHg}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_5 \\ 2C_6H_3 \\ H_7 \end{array}\right\} \Theta_8}_{\text{Catechin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{\prime\prime\prime}{C_7}H_3 \\ C_7H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Machromin}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_5 \\ C_7H_3 \\ H_5 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Product aus Maclurin mit NaHg (?)}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{\prime\prime\prime}{C_7}H_3\Theta \\ H_3 \end{array}\right\} \Theta_3}_{\text{Protocatechusäure}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_3\Theta \\ C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Maclurin}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} 2C_7H_3\Theta \\ C_6H_3 \\ H_3 \end{array}\right\} \Theta_6}_{\text{Luteolin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} \overset{\prime\prime\prime}{C_7}H_3\Theta . C\Theta \\ H_3 \end{array}\right\} \Theta_3}_{\text{Quercimerinsäure}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_3\Theta \\ C_7H_5 \\ C\Theta \\ H_2 \end{array}\right\} \Theta_5}_{\text{Quercetinsäure}} \quad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_7H_3\Theta \\ C_7H_5 \\ C\Theta \\ 2C_6H_3 \\ H_4 \end{array}\right\} \Theta_{10}.}_{\text{Quercetin}}$$

*) Dies. Journ. 99, 433.

Phlobaphene.

Die Rinde und Borke der Bäume und Sträucher enthält eine braunrothe amorphe Substanz, die Ursache der Farbe und eines Theils der Beschaffenheit jener Pflanzentheile, welche in verdünnten Alkalien löslich und dadurch ausziehbar ist. Säuren schlagen sie aus solcher Lösung in braunrothen Flocken nieder, so wie sie auch durch Wasser aus einer alkoholischen Lösung fällbar ist.

Stählin und Hofstetter, die sich mit diesem Stoffe zuerst beschäftigt haben, nannten ihn *Phlobaphen.*

Sie untersuchten denselben aus der Fichte, der Platane, der Chinarinde und der Birke.

Ihre Untersuchung beschränkt sich übrigens auf die Feststellung der procentischen Zusammensetzung *). Aus dieser allein lässt sich kein Schluss auf die Formel und Abstammung dieser Stoffe ziehen.

Ihre Zersetzungsproducte jedoch verrathen die letztere, und diesen nach sind die Phlobaphene desselben Ursprungs, wie die braunen amorphen, aus manchen Gerbsäuren darstellbaren Producte, und Chinaroth und Chinaphlobaphen z. B. sind, wenn auch nicht identische, so doch Producte eines und desselben Bildungsprocesses in der Pflanze. Man überzeugt sich leicht durch den Versuch, dass das Chinaphloba-

*) Diese fanden sie:

	Pinus silv.			*Plat. acerifol.*	*China flava*	*Betula alba*
C	59,9	59,6	59,8	57,2	59,4	59,9
H	4,4	4,6	4,6	4,8	4,6	4,7
O	36,5	35,8	35,6	37,9	36,0	35,4

Die, nach diesen Zahlen zusammengesetzten Substanzen unterscheiden sie als „Phlobaphenhydrate" von den wasserfreien Phlobaphenen. Die ersteren sind durch Fällung alkalischer Lösungen mit Salzsäure, die letzteren durch Extraction der mit Aether erschöpften Borke mit Weingeist gewonnen.

Für diese wurde erhalten:

	Pin. silv.	*China fl.*	*Betula alb.*
C	62,8	62,6	62,4
H	4,3	4,4	4,4
O	32,9	33,0	33,2

Stählin und Hofstetter berechnen $C_{10}H_8O_4$ für wasserfreies, $C_{10}H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ für wasserhaltiges Phlobaphen.

phen durch schmelzendes Aetzkali zu Protocatechusäure oxydirt wird, wie das Chinaroth.

Mit der Untersuchung dieser letzteren Substanz haben sich mehrere Chemiker beschäftigt, allein ihre Zusammensetzung wurde nicht immer gleich gefunden.

	China regia			*China flava*
	(Schwarz)		(Rembold)	Stählin u. Hofstetter
C	53,6	55,4	57,5	59,4
H	5,4	5,7	3,9	4,6

	Ch. Huanoco (Lignoin)	*China nova*
	(Hesse)	(Hlasiwetz)
C	59,4	61,2
H	5,8	5,1

So lange man durch Versuche nicht festgestellt hat, dass ein und dieselbe Chinarinde immer ein Chinaroth von derselben Zusammensetzung enthält, kann man die Differenz der Resultate von Schwarz und Rembold z. B. nicht in einem Mangel der Untersuchung suchen, sondern es ist wahrscheinlicher, dass die Zusammensetzung dieser Substanz von Vegetationsbedingungen und Wachsthumsphasen der Pflanze abhängt und danach differirt. Hierüber kann nur eine vergleichende Untersuchung verschieden alter Rinden von Bäumen derselben Species entscheiden.

Wenn man die vorhandenen Analysen auf denselben Kohlenstoffgehalt berechnet, so ergiebt sich folgende Uebersicht:

	Ber.		Gef.		
	C	H	C	H	
$C_{28}H_{34}O_{15}$	55,1	5,5	55,4	5,7	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}O_{16}$	53,8	5,1	53,6	5,4	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}O_{12}$	60,0	5,7	59,4	5,8	Lignoin (Hesse)
$C_{28}H_{26}O_{12}$	60,6	4,8	61,1	5,0	Chinovaroth (Hlasiwetz)
$C_{28}H_{24}O_{13}$	59,1	4,3	59,4	4,6	Chinaphlobaphen (Stähl. u. Hofst.)
$C_{28}H_{22}O_{14}$	57,7	3,8	57,5	3,9	Chinaroth (Rembold).

In dieser Zusammenstellung sind die letzten drei Formeln auffällig, bei denen man eine Regelmässigkeit in der Abnahme des Wasserstoffs und Zunahme des Sauerstoffs findet, wie bei Producten, die durch einen Oxydationsprocess auseinander hervorgehen.

Nicht ohne Grund mögen sich diese Substanzen unter Formeln mit einem Kohlenstoffgehalt bringen lassen, der ein

Multiplum von dem der *Chinasäure* ist, und damit hängt vielleicht zusammen, dass die Chinaphlobaphene gerade so wie die Chinasäure, Protocatechusäure liefern, wenn man sie mit Kali oxydirt. Es wäre darum interessant zu wissen, ob auch Chinasäure aus diesen Stoffen erhalten werden kann, und ist das der Fall, so ist die Chinasäure wohl auch ihr Umsetzungsproduct in den Pflanzen, so lange sie noch Bestandtheile löslicher, in der Säftemasse circulirender Verbindungen sind wie die Chinagerbsäure, aus denen sie sich abspalten lassen.

Fast dieselbe Zusammensetzung wie das Chinaphlobaphen hat nach Stählin und Hofstetter's Analyse das Phlobaphen aus *Pinus silvestris.*

Ich habe mir eine Quantität dieser Substanz durch Ausziehen der Rinde mit verdünntem Ammoniak, Fällen des Auszugs mit Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen dargestellt, und es in der gewöhnlichen Weise mit Aetzkali so lange geschmolzen, bis Proben der Schmelze in Wasser gelöst beim Neutralisiren nur wenig Ausscheidung mehr gaben.

Nach dem Auflösen des Ganzen, Absättigen, Filtriren und Ausziehen mit Aether gewann ich eine ansehnliche Menge Protocatechusäure. Phloroglucin war nicht gebildet worden.

Die Phlobaphene der Farnwurzel, der Ratanhia, der Kastanien, geben aber auch noch diesen Körper bei der Oxydation, und sonach kann man schon zwei Gruppen solcher Substanzen unterscheiden und sie gewissen Verbindungen an die Seite stellen, die sich ebenso verhalten.

Protocatechusäure liefernde Verbindungen	Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Verbindungen
Chinasäure	Maclurin
Piperinsäure	Luteolin
Kaffeesäure	Catechin
Ferulasäure	Quercetin
Eugensäure	Scoparin
Guajakharzsäure	.
.	.
.	.
.	.

Protocatechusäure liefernde Phlobaphene	Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Phlobaphene
Chinaroth	Filixroth
Chinovaroth	Ratanhiaroth
Fichtenroth	Kastanienroth
. . . .	. . . .

Die Vermuthung, die man haben könnte, dass Phlobaphene, welche Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, directe Abkömmlinge der krystallisirten Verbindungen seien, die vorhin, als gleichfalls diese Zersetzungsproducte liefernd, neben ihnen aufgeführt wurden, habe ich vorerst nur am Maclurin zu prüfen versucht, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure in ein, seinen äusseren Verhältnissen nach phlobaphenähnliches Präparat verwandeln lässt.

In einer Schale wurde Maclurin mit Schwefelsäurehydrat unter stetem Umrühren allmählich bis auf 190° erhitzt. Bei 160—170 beginnt die Bildung einer amorphen braunrothen Substanz, die sich ausscheidet, wenn man einen Tropfen der sauern Flüssigkeit in Wasser fallen lässt.

Als hierbei das Wasser nicht mehr stark gelb gefärbt wurde, wurde das Erhitzen unterbrochen, und der dunkelbraune Inhalt der Schale in eine grössere Wassermenge gegossen. Das auf einem Filter gesammelte Rohproduct wurde in warmem Wasser vertheilt, durch etwas Ammoniak gelöst, schnell filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und durch Decantiren mit grossen Wassermengen ausgewaschen.

Die Zusammensetzung dieses braunen Products, welches von zwei Bereitungen, wobei einmal die Einwirkung der Säure etwas länger, das andere Mal kürzer gedauert hatte, analysirt wurde, zeigte, dass es aus einer Oxydation des Maclurins hervorgegangen ist.

Man fand (bei 130° getrocknet):

C	54,3	54,4
H	2,4	2,5

woraus sich mit Zugrundelegung der Maclurinformel noch am nächsten der Ausdruck $\text{Є}_{26}H_{14}\Theta_{15}$ (ber. C 55,1, H 2,5) ergiebt.

$$\underbrace{2(\text{Є}_{13}H_{10}\Theta_6)}_{\text{Maclurin}} - 6H + 3\Theta = \text{Є}_{26}H_{14}\Theta_{15}.$$

Allein die Behandlung mit schmelzendem Kali erzeugt aus diesem Körper weder Phloroglucin noch Protocatechusäure mehr; man erhält nur ganz kleine Mengen theilweise amorpher durch Aether ausziehbarer Producte, die noch nicht weiter untersucht werden konnten.

Modificirt man die Wirkung der Schwefelsäure auf das Maclurin so, dass man, wie Wagner that, die Substanzen nur zusammenreibt und stehen lässt, so entsteht nach ihm *) ein rother amorpher Körper, die *Rufimorinsäure.*

Diese gab ihm bei der Analyse C 54,4 H 4,5 **).

Die Rufimorinsäure wird wahrscheinlich noch Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, und sie würde sich dann der zweiten Gruppe von Phlobaphene anschliessen.

Die Reihe der, wie ich glaube, zusammengehörigen Substanzen ist dann:

$C_{26}H_{24}O_{12}$ Kastaniengerbstoff ***),
$C_{26}H_{22}O_{13}$ Oxydationsproduct desselben mit Chromsäure,
$C_{26}H_{24}O_{13}$ Oxydationsproduct desselben mit Kalilauge,
$C_{26}H_{22}O_{11}$ Kastanienroth,
$C_{26}H_{22}O_{11}$ (?) Ratanhiaroth,
$C_{26}H_{18}O_{12}$ (?) Filixroth.

---

*) Dies. Journ. **52**, 464.

**) Sie war bei 100° getrocknet und vielleicht noch nicht völlig wasserfrei. Die Verhältnisse ihrer Bestandtheile sind die eines wasserhaltigen Maclurins

$$(2C_{13}H_{10}O_6 . 3H_2O).$$

Diese Formel verlangt C 54,0, H 4,5.

In einem Bleisalz wurde 59,1 p.C. Bleioxyd gefunden. Für $C_{26}H_{14}Pb_6O_{12}$ berechnet sich 58,9 Bleioxyd. Ein Kupfersalz enthielt 28,3 p.C. Kupferoxyd $C_{26}H_{15}Cu_5O_{12}$ würde 29,4 p.C. verlangen.

Die vorhandenen Angaben lassen vorläufig nur annehmen, die Rufimorinsäure sei eine, dem Maclurin isomere Verbindung von doppeltem Molekulargewicht, wenn sich nicht später herausstellt, dass sie wasserärmer ist, und zum Maclurin in dem Verhältnisse steht wie Rufigallussäure zur Gallussäure.

***) Rochleder, dies. Journ. **100**, 346. Der Kastaniengerbstoff hat eine Formel, die zufällig (?) die eines Hydro-Maclurins ist,

$$2(C_{13}H_{10}O_6) + 4H.$$

So gering auch die Bedeutung der Phlobaphene im chemischen System sein mag, um so grösser ist sie im Leben der Pflanzen.

Nie fehlende Producte des Stoffwechsels in strauch- und baumartigen Gewächsen, erzeugt sie die Vegetation in ungeheuren Quantitäten, erfüllt damit das ganze Zellgewebe der äusseren Bedeckungen, und bedingt mit durch sie auch den Charakter ihrer Erscheinung.

Sie gehören der sogenannten rückbildenden Metamorphose an.

Mit Verbindungen von der Natur des Quercitrins und der Phloroglucoside überhaupt, scheint das Bildungs- und Combinationsvermögen dieser Pflanzen, was stickstofffreie Substanzen betrifft, seine höchste Stufe erreicht zu haben, denn complicirtere sind bis jetzt noch nicht gefunden.

Eine Mannigfaltigkeit von Zersetzungsproducten, wie sie fast nur bei der Harnsäure des Thierreichs wieder auftreten, ist die Folge dieser hohen Zusammensetzung.

Sie durchwandern die Pflanze bis in ihre höchsten, entwickeltsten Theile, und functioniren ohne Zweifel bei der Bildung der Blatt- und Blüthenfarbstoffe, indem sie dort wahrscheinlich eine Spaltung in jene einfacheren Verbindungen erfahren, die auch künstlich aus ihnen darstellbar sind.

Im Stamm und der Rinde findet man sie dann zusammen mit Gerbstoffen, Phlorogluciden und Phlobaphenen, die zu einander in einer unverkennbaren genetischen Beziehung stehen. Die Gerbsäuren scheinen die Zwischenglieder einer Zersetzung zu sein, für die, so wenig wir sie jetzt schon im Einzelnen verfolgen können, uns doch wenigstens einige Fingerzeige gegeben sind. In der Form solcher Gerbsäuren kreist die Phlobaphen liefernde Substanz noch in den Säften der Prosenchymzellen. Jene Partien derselben, die in die nach Aussen gelegenen, mehr mit der Luft in Berührung befindlichen Zellschichten (Epidermis und äussere Rindenschicht) gelangen, werden dort durch Oxydation zersetzt und scheiden Phlobaphen aus, so wie sich dieser Körper ausscheidet, wenn man die Gerbsäurelösungen an der Luft stehen lässt.

Man muss annehmen, dass alles Phlobaphen zuerst in löslicher Form befindlich war.

In einer solchen ist es dann auch vielleicht Verwandlungen zugänglich, wie die sind, auf welche ich bei den Chinaphlobaphenen und deren mögliche Beziehung zur Chinasäure hingewiesen habe.

Noch ist bei unseren dürftigen Kenntnissen eine hier sehr wichtige Frage oft nicht zu beantworten: welches die primären und welches die secundären Producte gewisser Vegetationsprocesse sind.

So ist nicht zu entscheiden, ob z. B. das Phloroglucin und die Protocatechusäure, zwei der wichtigsten Verbindungen, Producte des Abfbaues oder der Zerstörung sind.

Vermuthen lässt sich das letztere, denn sie sind bis jetzt frei nirgends gefunden, und es scheint, dass der Aufbau mit Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der Fettsäuren, Pflanzensäuren und Zuckerarten erfolgt und Substanzen von der Kohlenstoffbindungsweise der aromatischen Reihen schon Producte einer Rückbildung sind, auf die nach verschiedenen Metamorphosen die Ausscheidung folgt.

Die Bildung von Glucosiden, Paarungen von Kohlenhydraten und Substanzen aus den aromatischen Reihen erscheinen als Durchgangspunkte in diesen Metamorphosen, in denen auch gewisse *Harze* eine Stelle einnehmen mögen, wenn man unter diesem Namen nicht blos die Oxydationsproducte der Terpene begreift.

Eine grosse Anzahl von *Terpenharzen* ist nach der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ zusammengesetzt, und sie können aus den verschiedenen Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_{16} + 3O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O,$$

enstanden gedacht werden.

Dahin gehören das Terpentinharz, Bdellium, Ceradia, Copaiva, Elemi, Icica, Mastix, Sandrak....

Die Verschiedenheiten der Eigenschaften der vielen isomeren Terpene überträgt sich auch auf diese Oxydationsproducte, die den Charakter schwacher Säuren besitzen.

Eine andere Gruppe solcher Harzsäuren ist durch die

Formel $C_{20}H_{30}O_3$ repräsentirt. So das Laudanum, Euphorbium, Olibanumharz, die Krystalle aus dem Copaivabalsam u. A.

Für die Bildung dieser hat man

$$2C_{10}H_{16} + 4O = C_{20}H_{30}O_3 + H_2O.$$

Man erhält *künstlich* solche Harze, wenn man Terpene längere Zeit mit alkoholischer Kalilösung kocht, oder in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

Versuche dieser Art hat Dr. Barth mit Terpentin-, Wachholder- und Lavendelöl ausgeführt.

Die dunkelgoldgelben Flüssigkeiten, die aus der Operation zunächst hervorgehen, wurden auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und hierauf mit Aether ausgezogen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine weiche, gelbe Harzmasse, die auf dem Wasserbade von den der letzten Mengen der Kohlenwasserstoffe befreit wurde.

Nach 3—4stündiger Einwirkung des Alkalis auf die Oele waren 10—15 p.C. in Harz verwandelt, welches nach einigen Tagen hart, brüchig, colophoniumartig wurde.

Vom *Campher* verharzt sich bei dieser Behandlung gleichfalls ein Theil ziemlich leicht, und man erhält von solchem Campherharz immer eine Quantität, wenn man nach Berthelot's Vorschrift Camphinsäure darzustellen versucht.

Es ist goldgelb, wird nach längerem Verweilen bei 90—100° völlig geruchlos, und bleibt lange weich und zähe.

Die Analysen gaben:

	Grm. Substanz		Grm. Kohlensäure		Grm. Wasser
I. Terpentinölharz .	0,204	gaben	0,5552	und	0,1772
II. Lavendelölharz . .	0,3162	„	0,8739	„	0,2835
III. Wachholderölharz .	0,2884	„	0,836	„	0,2698
IV. Kampherharz . .	0,2872	„	0,8306	„	0,2657

	I.	II.	$C_{20}H_{30}O_3$	III.	IV.	$C_{20}H_{30}O_2$
C	74,8	75,4	75,5	79,0	78,9	79,5
H	9,7	9,9	9,4	10,4	10,3	9,9

Die Terpenharze werden von Kalihydrat nur schwer angegriffen und langsam oxydirt. Die Oxydationsproducte sind vornehmlich niedere Glieder aus der Fettsäurereihe, und,

wie sich bei neueren Versuchen gezeigt hat, der Camphresinsäure Schwanert's ähnliche Verbindungen *).

Aus meinen, mit Barth ausgeführten früheren Untersuchungen geht hervor, dass die übrigen Harze, die nicht von Terpenen stammen, sehr verschiedenen Ursprungs sein müssen, und es konnte an den Beispielen der Verharzung des Bittermandelöls, Eugenöls u. A. gezeigt werden, wie die aus solchen Harzen erhaltenen Zersetzungsproducte, die Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, das Resorcin u. A. entstanden sein können.

Da sie stets Terpenharze eingeschlossen enthalten, so mischen sich diesen auch die Oxydationsproducte derselben bei.

Wenn ferner, wie beim Drachenblut und Gummigutt, Phloroglucin darunter gefunden wird, so weist dies auch auf eine Beimischung der mehrfach erwähnten Phloroglucin liefernden Stoffe hin.

Die botanische Charakteristik der Harze hält sich zumeist an die äussere amorphe, „harzige“ Form, und man kann darum, wenn die Pflanzenphysiologen eine Abstammung der Harze aus Gerbstoffen behaupten **), chemischerseits dieser Behauptung um so weniger widersprechen, als nicht nur durch diese Aeusserlichkeiten, sondern auch durch ihre Zersetzungsproducte manche Harze und Gerbstoffe eine Beziehung zu einander zu erkennen geben.

Zu mehr als solchen allgemeinen Schlüssen aber berechtigen die Untersuchungen erst dann, wenn wir durch das Studium der Bildung und Umsetzung einzelner Pflanzenbestandtheile eine klarere Einsicht in die verwickelten und schwer zu überschauenden Processe gewonnen haben, die sich in den Organismen unter Bedingungen abspielen, die so verschieden sind von denjenigen, welche wir künstlich nachzuahmen vermögen.

Noch besitzen wir keine einzige zusammenhängende Untersuchung, die die Entstehung und die Metamorphosen

---

*) Ich verweise hierüber auf spätere Mittheilungen.

**) Wiesner, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 51, 16; im Auszuge: Centralblatt 1856, p. 756.

auch nur eines Pflanzenbestandtheils genau verfolgt hätte, und bevor wir hierüber nicht Auskunft zu geben wissen, ist die grösste Zurückhaltung im Generalisiren gewisser Erscheinungen geboten.

Die vorstehenden Mittheilungen waren noch nicht für die Veröffentlichung bestimmt; allein da ich die Arbeiten, die sie vervollständigen sollten, in nächster Zeit auszuführen verhindert bin, so gebe ich sie, fragmentarisch wie sie sind, und möchte sie nur als Vorarbeiten für spätere Untersuchungen beurtheilt wissen.

LVI.

Notizen.

1) Ammoniakgehalt des Steinkohlenleuchtgases.

Nach Gunning enthält auch das gut gereinigte Leuchtgas Ammoniak, z. B. das Amsterdamer 0,00075 Grm. NH_3 in 1 Liter, d. h. 1 C.-F. in 1000 C.-F. Gas.

Es war zu erwarten, dass das Sperrwasser des Gasometers mehr oder weniger damit gesättigt sein müsse und in der That enthielt das eine Gasometer des Amsterdamer Laboratoriums in 10 C.C. 0,192 Grm. Ammoniak oder Ammoniumbasen, und dies war zwei Jahre im Gebrauch gewesen.

Dies Ammoniak verbrennt nicht im Bunsen'schen Gasbrenner, und wenn man über diesen eine mit reinem Wasser gefüllte Platinschale stellt, so enthält in weniger als einer Stunde das Wasser merkliche Mengen schwefelsauren Ammoniaks.

Da Kohlengas auch Schwefelverbindungen enthält, so entsteht schwefelsaures Ammoniak, welches durch die starke Hitze in Bisulfat verwandelt wird und die Glascylinder der Argand-Brenner angreift. [Dies ist wohl keine genaue Interpretation des Vorgangs für die Entstehung des Beschlags der Glascylinder, der allerdings aus schwefelsaurem Ammoniak besteht. Es ist wohl vielmehr anzunehmen, dass im Moment

des Brennens der Schwefelkohlenstoffgehalt des Gases erst zu Schwefelsäure sich oxydirt. W.]

(Chem. News 1868, No. 435.)

---

2) Umwandlung des Chlorjodäthylens in Glykol.

In der Hoffnung, dass $Є_2H_4ClJ$ bei geeigneter Behandlung vielleicht an Stelle des 1 At. Halogens ein gleiches Hydroxyl aufnehmen würde, während das andere Halogen verbleibt und somit ein chlor- oder jodhaltiger Alkohol entstehen könnte, hat M. Simpson jenes Chlorjodid mit feuchtem Silberoxyd zersetzt. Er wählte die Verhältnisse so, dass auf 1 Mol. des Chlorjodids 1 Mol. Silberoxyd kam und erhoffte den Ausgang des Versuchs so:

$$Є_2H_4\left\{\begin{matrix}J\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\Ag\end{matrix}\right\}Θ = Є_2H_4Cl.HΘ + AgJ.$$

Aber das Resultat war ein anderes. Als das bei 160 bis 200° C. in zugeschmolzenem Kolben erhitzte Gemisch filtrirt und das Filtrat destillirt wurde, ging nichts als Glykol über.

Es hatte sich also je 1 Mol. Chlorjodid mit 2 Mol. Silberoxyd umgesetzt $Є_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\J\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right\}Θ\right) = Є_2H_4\left\{\begin{matrix}ΘH\\ΘH\end{matrix}\right. + AgCl$ $+ AgJ$ und da in obigem Versuche alles Chlorjodid in Glykol verwandelt war, so musste die andere Hälfte desselben durch das anwesende Wasser die Zersetzung $Є_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\J\end{matrix}\right. + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Θ\right) =$ $Є_2H_4\left\{\begin{matrix}ΘH\\ΘH\end{matrix}\right. + HCl + HJ$ erlitten haben.

In der That trat bei einem directen Versuche, in welchem Aethylenchlorjod mit Wasser erhitzt wurde, eine Zersetzung ein und man erhielt Glykol, aber nur wenig, weil ein Theil desselben durch die freiwerdende Jodwasserstoffsäure wieder in Jodäthylen verwandelt wurde.

(Phil. Mag. [4] **35**, No. 237, p. 282.)

LVII.

Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde.

Von

A. Grabowski *).

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Die wässrige Abkochung zerkleinerter Eichenrinde ist rothbraun und trübe. Versetzt man sie mit Schwefelsäure, so fällt ein brauner, flockiger Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Wasser behandelt schlammig wird und sich mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes grösstentheils wieder löst.

Dieser Fällbarkeit durch Schwefelsäure nach verhält sich der Auszug der Eichenrinde ähnlich dem der Galläpfel, allein während bei dem letzteren diese Fällung wesentlich aus Tannin besteht, aus welchem sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether Gallussäure gewinnen lässt, erhält man aus der Schwefelsäurefällung des Eichenrindenauszugs bei der gleichen Behandlung nur Spuren dieser Säure, statt deren aber eine Ausscheidung eines rothen, amorphen Körpers, des *Eichenroths*.

Der Hauptbestandtheil der Eichenrinde ist, nächst dem in ihr abgelagerten Phlobaphen, eine amorphe, durch essigsaures Blei fällbare Gerbsäure, die mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt. Ihre Zersetzungsproducte sind das erwähnte Eichenroth und Zucker.

Die gewöhnliche Methode der Bleifällung ist auch hier die beste, die Gerbsäure zu isoliren.

Fällt man das Rindendecoct fractionirt, entfernt den ersten kleineren schmutzigbraunen Antheil des Niederschlags und sammelt nur die spätere, lichtere Partie von reinerer Farbe, wäscht diese aus, zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vorsichtig ein, so hinterbleibt die Gerbsäure als gelbbraune amorphe Masse.

*) Nachtrag zu der Untersuchung: „Ueber einige Gerbsäuren." Dies. Journ. **101**, 97 u. **105**, 360.

Ihre wässrige Lösung wird von Leim und Brechweinsteinlösung gefällt; sie giebt mit Eisenchlorid eine tintenartige Reaction und diese Färbung wird auf Zusatz von Soda roth.

Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit im Sieden erhalten, lässt sie das Eichenroth herausfallen, und in dem Filtrat von diesem findet sich Zucker, der so abgeschieden wurde wie in früheren Abhandlungen beschrieben ist.

Er erschien als gelblicher Syrup von den bekannten Reactionen, verträgt längeres Trocknen im Wasserbade nicht ohne sich zu bräunen und wurde daher vor der Analyse blos eine Zeit lang einer Temperatur von 60⁰ ausgesetzt.

Die Analyse gab:

	$C_{12}H_{18}O_9$	
C	47,1	47,1
H	5,9	5,8

Von der Abwesenheit der Gallussäure (beziehungsweise des Tannins) in der Eichengerbsäure überzeugte man sich dadurch, dass man die nach dem Kochen mit Schwefelsäure erhaltene, vom Eichenroth abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether mehrmals ausschüttelte. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten nur Spuren eines amorphen, braunen Rückstandes *).

Das *Eichenroth* zeigt die allgemeinen Eigenschaften jener braunen, amorphen Körper, die man auch aus anderen Gerbsäuren erhält. Es löst sich in Ammoniak auf und lässt sich

*) Mit einiger Sicherheit, aber auch nur durch qualitative Reactionen und Gegenproben konnte Gallussäure nachgewiesen werden, als einmal die Abkochung von 5 Pfund Rinde total mit Bleizuckerlösung gefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat mit einem Ueberschuss der Säure einige Stunden gekocht wurde.

Die vom Eichenroth befreite Flüssigkeit gab an Aether neben etwas amorpher, extractartiger Masse einige Milligramme einer krystallisirten Substanz ab, welche die Reactionen der Gallussäure zeigte. Stenhouse hat in früheren Versuchen in der Eichenrinde weder Tannin noch Gallussäure gefunden. Es ist sehr möglich, dass Rinden von verschiedenem Alter gar nichts davon enthalten und jedenfalls kommen beim Gerben mit Eichenlohe diese Stoffe kaum in Betracht.

durch Salzsäure wieder fällen. Ebenso löst es Weingeist und fällt es Wasser.

Es wurde dieser Reinigung unterzogen und zuletzt lange mit Wasser ausgewaschen.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Präparate von mehreren Bereitungen gaben den Kohlenstoffgehalt zwischen 57,2 und 59 p.C., den Wasserstoffgehalt zwischen 4,2 und 4,5.

Das Eichenroth ist wenig verschieden von dem *Eichenphlobaphen.*

Dieses letztere wurde aus der mit Wasser erschöpften Rinde mit Ammoniak ausgezogen und aus der braunen Lösung mit Salzsäure gefällt *).

So gereinigt wie das Eichenroth gab die bei 120° getrocknete Substanz

	in 100 Th.	
C	55,4	55,3
H	4,3	4,4

Die mit Vermeidung eines Ueberschusses dargestellte ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum braune, flockige Calcium- und Baryumverbindungen. Nach sorgfältigem Waschen wurden sie auf Porcellan ausgetrocknet, zerrieben und für die Analyse bei 130° getrocknet.

Die *Calciumverbindung* und die *Baryumverbindung* gaben annähernd die Formeln:

$C_{26}H_{24}O_{14}$		$C_{26}H_{22}CaO_{14}$		$C_{26}H_{22}BaO_{14}$	
C	55,7	C	52,2	C	44,9
H	4,3	H	3,7	H	3,2
		Ca	6,7	Ba	19,7

Oxydirt man das Eichenphlobaphen mit schmelzendem Kalihydrat und trennt die Producte, so wie früher mehrfach beschrieben wurde, so findet man als Endproducte *Phloroglucin* und *Protocatechusäure*, deren Nachweis keine Schwierigkeiten bot.

Bei einem andern Versuche dieser Art, wo die Hitze

*) Ein Theil Eichenphlobaphen ist auch in der Abkochung der Rinde (wahrscheinlich durch etwas Alkali gelöst) enthalten.

Es geht in die Fällung über, die Schwefelsäure darin hervorbringt, und bleibt zurück, wenn man diese mit viel Wasser behandelt.

etwas andauernder gewesen war, war die letztere zum Theil in *Brenzcatechin* verwandelt worden.

Ein dritter Versuch endlich, der bald nach der Wasserstoffentwicklung unterbrochen wurde, gab eine durch Bleizucker fällbare, und dadurch von Phloroglucin trennbare, krystallisirte Verbindung, deren Reactionen von denen der Protocatechusäure darin etwas abweichend waren, dass ihre Lösung von Eisenchlorid nicht grün, sondern zuerst blau gefärbt wurde; ihre Analyse wies weniger Kohlenstoff und mehr Krystallwasser aus, als der Protocatechusäure zukommt, von der sie übrigens wahrscheinlich nicht frei war.

Ihre Menge war jedoch zu einer weiteren Ermittelung ihrer Verhältnisse nicht ausreichend. Sie scheint ein Zwischenglied dieses Oxydationsprocesses zu sein, der mit der Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure endigt und in dieser Richtung wäre der Versuch später wieder aufzunehmen.

Das Eichenphlobaphen reiht sich also einer Anzahl verwandter Substanzen an, denen die Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure bei der Oxydation durch Aetzkali gemeinsam ist. Auf denselben Kohlenstoffgehalt bezogen, vergleicht sich ihre Zusammensetzung wie folgt:

$Ɵ_{26}H_{24}Θ_{12}$ Kastaniengerbstoff,
$Ɵ_{26}H_{22}Θ_{13}$ } Oxydationsproducte desselben,
$Ɵ_{26}H_{24}Θ_{13}$ }
$Ɵ_{26}H_{24}Θ_{14}$ Eichenphlobaphen,
$Ɵ_{26}H_{22}Θ_{11}$ Kastanienroth,
$Ɵ_{26}H_{22}Θ_{11}$ Ratanhiaroth,
$Ɵ_{26}H_{18}Θ_{12}$ Filixroth.

LVIII.

Ueber die Bestandtheile der Tormentillwurzel.

Von

O. Rembold.

(A. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Nachdem ich in einer früheren Untersuchung die Ellagsäure als Zersetzungsproduct des Granatgerbstoffs aufgefunden hatte *), beabsichtigte ich, die Verhältnisse dieser Säure und ihre Beziehung zur Gallussäure näher zu studiren, und versuchte, ob nicht die Tormentillwurzel, die auch unter den ellagsäurehaltigen Materialien genannt wird, eine reichlichere Gewinnung derselben möglich machte als die Granatwurzelrinde und die Galläpfel, aus welchen letzteren die Ausbeute, nach der bis jetzt bekannten Methode wenigstens, eine noch geringere und unzuverlässigere ist.

Ich erreichte zwar meinen Zweck nicht, denn die Ellagsäure ist in der Tormentillwurzel spärlich vorhanden, aber ich habe bei dieser Gelegenheit festgestellt, dass sich ihr Gerbstoff in ein Phlobaphen überführen lässt, welches mit Kalihydrat oxydirt *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* liefert, und habe ausserdem in ihr eine ziemlich reichliche Menge der, für die Chinarinden bisher für charakteristisch gehaltenen *Chinovasäure* aufgefunden.

Das wässrige Decoct der gröblich gestossenen Wurzel wurde mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltene Flüssigkeit etwas eingeengt.

Eine Partie derselben wurde neuerdings mit Bleizucker versetzt, und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Blei ausgefällt.

Der erste Niederschlag (a) war blassröthlich, der letztere (b) fast weiss. Beide, wohl ausgewaschen und neuerdings zersetzt gaben die Flüssigkeiten A und B.

A war rothbraun, gab an Aether weder Gallussäure noch

*) Dies. Journ. **102**, 62.

einen anderen krystallisirten Körper, sondern nur Spuren einer amorphen extractartigen Substanz ab.

Mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden lang gekocht, schied sich rothbraunes amorphes *Tormentillroth* nebst kleinen Mengen Chinovasäure aus.

(Gegen Aether als Lösungsmittel verhält sich die Flüssigkeit nach dem Kochen mit Schwefelsäure wie vor dieser Behandlung).

In der vom Tormentillroth getrennten Flüssigkeit ist *Zucker* enthalten.

(Gewonnen durch Ueberführen der Schwefelsäure in schwefelsaures Blei, Entbleien des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen, Reinigen mit Kohle.)

Honiggelber Syrup von den bekannten Zuckerreactionen. Bei 60° getrocknet und analysirt gab er:

	$C_6H_{12}O_6$	
C	40,6	39,8
H	6,6	6,8

Verdampft man A bis zum Extract, und kocht man dieses mit concentrirter Kalilauge durch etwa zwei Stunden, sättigt dann mit Schwefelsäure ab, filtrirt und schüttelt mit Aether aus, so geht in den ätherischen Auszug eine Quantität *Ellagsäure*, welche durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser trennbar ist von einem zweiten Körper, der sich im Verdampfungsrückstande des Aethers befindet. Dieser ist durch Bleizucker fällbar, krystallinisch, giebt mit Eisenchlorid eine blaue, vergrünende Farbenerscheinung.

Bei der Analogie des Verhaltens hatte es etwas Wahrscheinliches, dass diese Substanz blos eine durch einen Nebenbestandtheil verunreinigte Protocatechusäure sei, allein die kleine Menge verfügbaren Materials liess eine sichere Entscheidung hierüber nicht zu. Phloroglucin fand sich nicht vor.

Tormentillroth. Das, wie vorhin angegeben erhaltene rohe Product enthält noch eine kleine Menge Chinovasäure, die man am besten durch eine Behandlung mit Barytwasser abtrennt. Die Chinovasäure geht in Lösung, und das Tor-

mentillroth giebt mit dem Baryt eine unlösliche braune Verbindung, die man sorgfältig auswäscht.

Dann zersetzt man sie noch feucht mit Salzsäure, filtrirt und wäscht wieder aus, löst endlich den Rückstand in sehr verdünntem Ammoniak, und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Rothbrauner amorpher Niederschlag von den Lösungs- und Verbindungsverhältnissen der Phlobaphene.

Bei 125° getrocknet gab die Analyse:

0,2467 Grm. Substanz gaben 0,5536 Grm. Kohlensäure und 0,0954 Grm. Wasser.

In 100 Theilen: C 61,2, H 4,3.

Das Tormentillroth hat sonach dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Ratanhiaroth von Grabowski und das Kastanienroth von Rochleder und ist damit wahrscheinlich identisch, denn es giebt wie diese beiden, bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*, die nach bekannter Methode getrennt und erkannt wurden.

Die aus dem Bleiniederschlag b erhaltene Flüssigkeit B war fast farblos, und gab beim vorsichtigen Verdampfen unter schwach gelbröthlicher Färbung der Flüssigkeit einen entsprechend gefärbten amorphen zerreiblichen Rückstand von *Tormentillgerbstoff.* Es fand sich, dass derselbe bei 120° getrocknet beinahe dieselbe Zusammensetzung hat wie das Tormentillroth, in welches er sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt, wobei kaum Spuren von Zucker nachweisbar waren.

			$C_{26}H_{22}O_{11}$
C	60,8	60,7	61,2
H	4,6	4,7	4,3

Eine ähnliche Verwandlung erfährt der Kastaniengerbstoff, der sich, bei 100° getrocknet, von dem daraus gebildeten Kastanienroth nur durch $+ H_2O$ unterscheidet.

Der Tormentillgerbstoff fällt Leimlösung und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Reaction, die auf Zusatz von Soda dunkelviolettroth wird.

Eine grössere aber sehr unreine Partie dieses Gerbstoffs

enthält offenbar die Flüssigkeit A, aus der beim Kochen mit Schwefelsäure neben dem Tormentillroth etwas Zucker erhalten worden war. Der letztere scheint vornehmlich von Chinovin herzurühren, welches in Zucker und Chinovasäure spaltbar ist*).

Chinovasäure lässt sich überdies aus der Wurzel ziemlich reichlich nach folgendem Verfahren gewinnen:

Man kocht sie zweimal mit dünner Kalkmilch aus, filtrirt das Decoct und macht es mit Salzsäure sauer.

Der herausfallende voluminöse, flockige, schmutzig röthliche Niederschlag wird ausgewaschen, in Barytwasser vertheilt, aufgekocht und filtrirt. Am Filter bleibt ein rothbrauner Rest, der das Phlobaphen enthält.

Das Filtrat wird wieder mit Salzsäure gefällt, der gut gewaschene Niederschlag in viel Alkohol heiss gelöst, und diese noch röthliche Lösung mit Thierkohle bis zur völligen Entfärbung gekocht.

Destillirt man nun von dem Filtrat einen Theil des Weingeists ab, so fällt die Säure als farbloses sandiges Krystallpulver heraus, ein starkes Stossen der Flüssigkeit verursachend.

Man trennt dasselbe von der Mutterlauge, die beim Abdampfen noch eine weitere Quantität liefert, und wäscht die Krystalle mit kaltem Alkohol. Sie sind blendend weiss, von sehr scharf ausgebildeten mikroskopischen Formen, und von allen den Eigenschaften, die Hlasiwetz zuletzt von dieser Säure, die homolog ist mit der Phtalsäure, angegeben hat.

			$C_{24}H_{38}O_4$
C	73,5	73,9	73,8
H	9,8	9,9	9,7

*) Ann. d. Chem. **111**, 182.

LIX.

Ueber die Isodulcitsäure.

Von

G. Malin.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Isodulcit wurde von Hlasiwetz und Pfaundler der Zucker genannt, der durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure aus Quercitrin erhalten wird *).

In der betreffenden Abhandlung ist schon erwähnt, dass aus demselben eine, der Zuckersäure ähnliche Säure erhalten werden kann, deren nähere Untersuchung später folgen sollte.

Von Prof. Hlasiwetz mit dem Material versehen, habe ich auf seine Veranlassung die folgenden Versuche ausgeführt.

15 Grm. Isodulcit wurden mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. in einem Kolben oxydirt und die Flüssigkeit unter öfterer Zugabe neuer Säuremengen so lange im schwachen Sieden erhalten, als die Bildung rother Dämpfe andauerte. Nach einer Stunde war die Reaction beendigt; das Ganze wurde dann in eine Schaale gebracht, auf dem Wasserbade der grösste Theil der Salpetersäure verjagt, dann der Rest mit Wasser gehörig verdünnt, bis zur beginnenden alkalischen Reaction mit Kalkmilch versetzt, filtrirt, und die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung gefällt.

Der reichlich entstandene weisse Niederschlag wurde gut ausgewaschen und unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit gab nun in gelinder Wärme verdunstet einen schwach gefärbten Syrup, der, wenn auch erst nach wochenlangem Stehen, krystallisirte.

Die Krystalle sind körnig, glasartig, durchsichtig, mit Thierkohle leicht zu entfärben, kaum in Weingeist, leicht in Wasser löslich, von rein und angenehm saurem Geschmack, ohne reducirende Wirkung auf eine alkalische Lösung von Kupferoxyd.

---

*) Dies. Journ. **90**, 456.

Im Wasserbade schmelzen sie, verlieren fortwährend an Gewicht und bräunen sich. Uebereinstimmende Zahlen waren von so getrockneter Substanz bei der Analyse nicht zu erhalten *).

Ueber Schwefelsäure getrocknet aber gab sie Zahlen, welche sich den Gehalten einiger untersuchter Salze anschliessen und zur Formel $ЄC_6H_{10}Θ_9$ führen.

	$ЄC_6H_{10}Θ_9$	I.	II.
C	31,9	31,5	31,8
H	4,4	4,7	4,8

Baryumsalz. a) Erhalten durch Absättigen einer heissen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryum. Das Filtrat trübte sich nach dem Auskühlen und liess einen undeutlich krystallinischen Niederschlag fallen. Die Mutterlaugen gaben beim Eindampfen eine weitere Quantität.

b) Weisser Niederschlag, entstanden in einer, mit Ammoniak abgesättigten Säurelösung durch Chlorbaryum.

Er wurde etwas ausgewaschen, dann zwischen Papier abgepresst.

In grösseren Wassermengen ist er löslich.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab

	$C_6H_8Ba_2Θ_9$	a.	b.
C	19,9	19,5	19,0
H	2,2	2,6	2,3
Ba	38,0	38,3	37,7

Calciumsalz. Es wurden zwei Salze a und b nach den beim vorigen Salz befolgten Darstellungsweisen gewonnen, die dieselben äusseren Verhältnisse zeigten. Getrocknet bei 120°.

	$ЄC_6H_8Ca_2Θ_9$	a.	b.
C	27,3	27,3	—
H	3,0	3,2	—
Ca	15,2	15,6	15,6

Kadmiumsalz. Wie die vorigen Salze (a) dargestellt. Undeutlich krystallinische Ausscheidungen und Häute.

---

*) Gefunden wurden:

	nach 5stünd. Trocknen		nach 7stünd. Trocknen (braun)
C	36,3	35,5	40,0
H	3,7	4,0	3,2

	$C_6H_8CdO_9$	
C	21,4	21,2
H	2,4	2,7

Bleisalz. Der weisse Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Säure hervorbrachte, gab sorgfältig ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann bei 120° getrocknet:

	$C_6H_7Pb_3O_9$	$C_6H_6Pb_4O_9$	Gef.
C	13,5	11,3	12,0
H	1,3	0,9	1,3
Pb	58,1	65,1	64,0

Ammoniumsalz. Eine, mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure erstarrt, nachdem sie syrupdick geworden ist, bei sehr langem Stehen zu strahliger, hygroskopischer Krystallmasse. Durch Fällen einer Lösung derselben mit Silbernitrat entsteht ein

Silbersalz in Form eines weissen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlags, der sich im Licht etwas färbt.

Die verfügbare Menge Materials liess eine weitere Ausdehnung der Versuche über die Isodulcitsäure vorläufig nicht zu. Ihrer empirischen Formel nach ist sie das sauerstoffreichste Glied einer Reihe von Verbindungen, die mit dem Milchzucker beginnt:

$C_6H_{10}O_5$ Milchzucker,
$C_6H_{10}O_6$ Diglycoläthylensäure und Isodiglycoläthylensäure,
$C_6H_{10}O_7$?
$C_6H_{10}O_8$ Zuckersäure,
$C_6H_{10}O_9$ Isodulcitsäure.

Die Isodulcitsäure entsteht aus dem Isodulcit so wie die Oxalsäure aus dem Alkohol.

$$\underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} + 5O = \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + 2H_2O.$$

$$\underbrace{C_6H_{14}O_6}_{\text{Isodulcit}} + 5O = \underbrace{C_6H_{10}O_9}_{\text{Isodulcitsäure}} + 2H_2O.$$

LX.

Zur Kenntniss des Camphers.

Von

G. Malin.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Baubigny hat vor einiger Zeit mitgetheilt, dass, wenn man in eine auf 90° erwärmte Lösung von Campher in Benzol oder Toluol Natrium einträgt, eine Substitution des Wasserstoffs im Campher durch das Metall eintritt*).

(Aus der gebildeten Verbindung $\text{Є}_{10}H_{15}\text{Θ}.Na$ stellte er Derivate mit Aethyl und Acetyl dar.)

Nach einer Beobachtung von Prof. Hlasiwetz ist dies jedoch nur die erste Phase einer Reaction, die, wenn man die Campherlösung mit Natrium andauernd erhitzt, in eine zweite übergeht, aus welcher andere Producte hervorgehen.

Er überliess mir die Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche.

Es befand sich eine Lösung von Campher in Steinöl in einer aufgerichteten Retorte, die mit einem Kühlapparate versehen war, und in die siedende Flüssigkeit wurden in dem Maasse als sie verschwanden, erbsengrosse Kaliumstücke eingetragen.

Dadurch wurde sie braun und allmählich bildeten sich in ihr krümliche Ausscheidungen, die sich zuletzt so vermehrten, dass der ganze Retorteninhalt breiig erschien. In diesem Zeitpunkte begann ein weisser Dampf die Retorte zu erfüllen und neue Kaliumstücke wurden nicht weiter gelöst.

Dieser Punkt trat bei Anwendung von 10 Grm. Campher in der dreifachen Menge Steinöl gelöst, nach etwa zwei Stunden ein.

Nach dem Auskühlen wurden die letzten Kaliumstücke mit der Pincette entfernt, der Brei auf Leinwand gebracht, und nachdem er abgetropft war, in einer Presse zwischen Papier trocken gepresst.

*) Dies. Journ. 99, 468.

Die weisse ausgepresste Masse enthält nun neben einer ziemlichen Menge einer campherähnlichen Substanz eine in Wasser lösliche Kaliumverbindung, die man nach dem Zerreiben des Ganzen auf einem Filter auswaschen kann.

Die gelbliche Lösung concentrirt man zweckmässig unter der Luftpumpe.

Man erhält dann hübsche blättrige Krystalle, schwach gefärbt, oder auch ganz farblos, die von der Flüssigkeit getrennt, auf Papier abgetrocknet wurden.

Sie sind, trotzdem sie sich ausserordentlich leicht in Wasser lösen, nicht hygroskopisch, und werden in der Wärme unter Wasserverlust matt.

Versetzt man ihre Lösung mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich sofort die Säure dieser Kaliumverbindung in der Form schneeweisser, klumpiger Flocken aus. Sie werden auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt oder man trocknet sie und reinigt sie durch Destillation aus einem Retörtchen.

Das klare ölige Destillat erstarrt schnell zu farbloser Krystallmasse, deren Eigenschaften sogleich an die *Campholsäure* erinnerten, mit welcher vor einigen Jahren Dr. Barth im hiesigen Laboratorium Versuche anstellte *). In der That bestätigten die analytischen Bestimmungen vollständig die Identität mit dieser Substanz, von der sich noch eine Probe zum Vergleiche vorfand.

Man erhielt

	$C_{10}H_{18}O_2$	
C	70,6	70,7
H	10,6	10,7

Die Kaliumverbindung gab

	$C_{10}H_{17}KO_2$	Gef.	$C_{10}H_{17}KO_2$	Ber.	Gef.
K	18,8	18,8	$2H_2O$	14,8	15,0

Man kannte bis jetzt nur eine Entstehungsweise der Campholsäure aus dem Campher: die, durch die Einwirkung des Natronkalks auf denselben in der Hitze, die man durch die Gleichung: $C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2$ ausgedrückt hat **).

*) Dies. Journ. **76**, 125.

) Kekulé, Lehrbuch **2, 442.

Von einer solchen directen Addition von Wasser kann aber natürlich bei der Einwirkung des Kaliums auf den Campher nur dann die Rede sein, wenn man annimmt, dass dasselbe durch die Zersetzung eines zweiten Moleküls Campher disponibel wird, wobei *Cymol* entstehen müsste:

$$\underbrace{2C_{10}H_{16}O}_{\text{Campher}} = \underbrace{C_{10}H_{18}O_2}_{\text{Campholsäure}} + \underbrace{C_{10}H_{14}}_{\text{Cymol}}$$

oder

$$C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{15}KO = C_{10}H_{17}KO_2 + C_{10}H_{14}.$$

Ich kann jedoch über das Vorhandensein des Cymols neben der Campholsäure keine directen Beweise beibringen. Indessen muss man die Schwierigkeit, es unter diesen Verhältnissen aufzufinden, berücksichtigen.

Es müsste nach der vorstehenden Beschreibung in der abgepressten Steinölmenge enthalten sein, in der sich ausserdem noch freier Campher und Borneol aufgelöst befindet.

Eine Trennung durch fractionirte Destillation bot von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg und erwies sich auch bei einem Versuch als unausführbar.

Da nach den Erfahrungen Kraut's das Cymol ein krystallisirbares Dinitrocymol giebt, so wurde mit dem Destillat des öligen Gemisches eine Behandlung nach seiner Angabe versucht (vergl. Ann. d. Chem. 92, 70).

Es entstanden drei Flüssigkeitsschichten, deren mittlere gelbrothe die nitrirten Producte enthielt; obenauf schwamm das Steinöl. Die nitrirte Schicht auf einer Schaale sich selbst überlassen, verdickte sich bei langem Stehen ohne Krystalle zu bilden; ebenso wenig konnte durch Lösungsmittel aus ihr ein krystallisirter Körper abgeschieden werden.

Zuletzt wurde versucht, das vermuthete Cymol durch Chromsäure zu oxydiren und zu diesem Zweck das ölige Gemisch 8 Stunden lang in einem Kolben mit einer Mischung von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure gekocht.

Dabei war das Steinöl und der darin gelöste Campher grösstentheils unangegriffen geblieben und konnte durch einen Scheidetrichter von der sauren Flüssigkeit getrennt werden. Diese, die übrigens nur dunkelbraun, nicht grün war, gab an Aether eine ganz kleine Menge einer farblosen,

in Wasser fast unlöslichen Substanz ab, die durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure in der Form undeutlicher, mikroskopischer Kryställchen erhalten wurde. Zu vergleichenden Versuchen war ihre Quantität, die nur einige Milligramme betrug, unzureichend.

In einem späteren Bericht theilt Baubigny mit (Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 71), dass sich, wie er experimentell nachgewiesen hat, bei der Einwirkung des Natriums auf eine Lösung von Campher in Toluol kein Wasserstoff frei entwickelt, sondern, sich einem andern Theil des Camphers hinzufügend, *Borneol* bildet.

$$3C_{10}H_{16}O + 2Na = 2C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{18}O.$$

Das Borneol ist von ihm analysirt worden.

Auch bei meinen Versuchen liess sich die Gegenwart dieser Verbindung nachweisen, welche sich, gemischt mit Campher, in der aus der Reaction hervorgehenden Masse befindet, die man von dem öligen Antheil abgepresst, und mit Wasser ausgelaugt hat.

Um das Borneol von dem beigemischten Campher zu trennen, wurde, wie auch Baubigny that, nach Berthelot's Angaben verfahren (Chim. org. fondée sur la synthèse I, 147), das Gemisch mit Stearinsäure erhitzt, der Campher absublimirt, und das Borneol aus dem Rückstand mit Natronkalk abgeschieden.

Das, durch mehrmaliges Sublimiren gereinigte, in allen Eigenschaften mit Borneol übereinstimmende Präparat gab bei der Analyse:

0,3138 Grm. Substanz gaben 0,8885 Grm. Kohlensäure und 0,334 Grm. Wasser.

	$C_{10}H_{18}O$	
C	77,9	77,2
H	11,7	11,8

LXI.

Zersetzung der Camphersäure durch Aetzkali.

Von

H. Hlasiwetz und **A. Grabowski.**

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Das Verhalten verschiedener organischer Verbindungen, besonders der Säuren, zu Aetzkalien, ist in jenen Fällen oft sehr lehrreich, wo bei hoher Temperatur, mindestens dem Schmelzpunkte des Alkalis, zugleich oxydirende Wirkungen Platz greifen, so dass die Reaction gewissermassen als trockene Destillation bei Gegenwart einer oxydirenden Substanz sich darstellt.

Von diesen Fällen sind mehrere genau studirt und sie beweisen, dass der Versuch bei schematisch gleich constituirten, z. B. homologen Verbindungen, auch eine Gleichmässigkeit der Zersetzungsproducte ergiebt, die zu einem Schluss auf die Constitution der Verbindungen führen kann.

So zerfallen die der Acrylsäure homologen Säuren sämmtlich in Essigsäure und eine dieser homologen Säure, wobei Wasserstoff entwickelt wird.

Indessen lässt sich für Säuren anderer Gruppen, wenn sie auch manches ähnliche im Verhalten, gleiche Basicitätsverhältnisse u. dergl. zeigen, nicht immer ein analoges Zerfallen voraussagen, ja man findet sogar merkwürdige Ausnahmen bezüglich der Zersetzungsfähigkeit überhaupt, besonders dann, wenn das Alkali im Ueberschuss angewendet war.

So weiss man z. B. wie leicht Benzoësäure in Benzol und Kohlensäure, Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure in Phenol und Kohlensäure zerfallen.

Man überzeugt sich aber leicht, dass, wenn man diese Säuren mit einem Ueberschuss von Aetzkali schmilzt, die Zersetzung nur zum kleinsten Theile und höchst unvollständig vor sich geht, wenn man gleich die Operation sehr geraume Zeit unterhält.

Der Ueberschuss des Alkalis wirkt hier offenbar hin-

dernd; er schützt die genannten Säuren vor einer Zersetzung, der sie sonst so leicht unterliegen, was theoretisch betrachtet nicht nur nicht vorauszusehen, sondern sehr zu bezweifeln war, zumal die Temperatur allein schon hätte hinreichen können, sie in ihrem Bestand zu gefährden, und selbst Verbindungen von der Zersetzlichkeit der Protocatechusäure, Gallussäure, zeigen unter diesen Verhältnissen eine überraschende, vorläufig kaum zu erklärende Beständigkeit.

Da, wo bei solchen Operationen aber Zersetzungen eintreten, sind die Producte meistens für die Verbindungen so bezeichnend, dass es nur der Ausdehnung der Versuche auf ganze Reihen bedarf, um zu allgemeinen Folgerungen zu führen.

Wir haben gesucht, die Reaction bei einem Studium des Camphers und seiner Derivate zu verwerthen; Verbindungen, deren Beziehungen man zwar richtig bestimmt zu haben scheint, deren innere Constitution aber noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Wir beabsichtigten unsere Untersuchung mit der Camphinsäure zu beginnen; allein die Darstellung grösserer Mengen dieser Säure ist so schwierig und zeitraubend, dass wir bald die leichter zu beschaffende Camphersäure wählten.

Durch Erhitzen camphersaurer Alkalien erhält man Phoron; durch Schmelzen mit überschüssigen Alkalien aber bilden sich, wie wir fanden, constant vornehmlich drei Producte, sämmtlich Säuren, deren Trennung und Eigenschaften wir hiermit beschreiben wollen.

Wir konnten leider die Untersuchung nicht ganz zu Ende führen, weil wir beide unseren Wohnort zu verändern genöthigt waren.

Was wir festgestellt haben beschränkt sich auf folgendes.

Schmilzt man Parthien von etwa 15 Grm. Camphersäure mit der dreifachen Menge Aetzkali in einer Silberschale so lange bis die Wasserstoffentwicklung eintritt, mässigt dann das Feuer und erhitzt weiter bis der Schaum wieder einsinkt, löst dann die Schmelze in Wasser auf und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich bei gelungener

Operation nur eine kleine Menge eines braunen, theerigen Oels aus, welches man durch ein nasses Filter trennen kann.

Man bemerkt beim Absättigen sogleich einen starken Geruch nach Fettsäuren. Aus der filtrirten Flüssigkeit können nun die Zersetzungsproducte durch mehrmaliges Schütteln mit Aether ausgezogen werden.

Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand mit viel Wasser verdünnt, und nun der flüchtige Theil abdestillirt.

Das saure Destillat wurde mit Ammoniak gesättigt, durch Verdunsten concentrirt, und dann mittelst Silbersalpeter ein Silbersalz dargestellt, welches sogleich als voluminöser, weisser, krystallinischer Niederschlag herausfiel.

Bei der Verunreinigung des käuflichen Aetzkalis mit Chlorkalium gelangt aber bei dieser Bereitungsweise leicht etwas Chlorsilber in das Präparat, und es ist daher nothwendig, die Lösung des Ammoniaksalzes zu erhitzen, mit einer heissen Lösung von Silbersalpeter zu zersetzen, heiss zu filtriren und im Dunkeln krystallisiren zu lassen.

Mehrere Bereitungen ergaben das Salz von demselben Aussehen; kleine, warzige oder körnige Aggregate, die mit kaltem Wasser abgewaschen, zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet, analysirt wurden.

Die erhaltenen Zahlen von drei Präparaten waren zwar nicht übereinstimmend, allein sie zeigten doch, dass sie nur auf buttersaures Silber, oder ein Gemisch von diesem, und valeriansaurem Silber bezogen werden können.

	$C_4H_7AgO_2$	$C_5H_9AgO_2$	Gef.		
C	24,6	28,7	23,4	29,5	27,1
H	3,6	4,3	3,3	4,5	4,1
Ag	55,4	51,7	56,4	51,7	53,7

Vorläufige Versuche hatten ergeben, dass in dem, in der Retorte verbleibenden Theil der nichtflüchtigen Säuren, sich eine befindet, welche die Eigenschaft besitzt, sich in ein fast unlösliches *Kalksalz* zu verwandeln, wenn man ihre Lösung mit Ammoniak übersättigt, mit Chlorcalcium versetzt und dann erhitzt.

In der Kälte bleibt alles unverändert; beim Kochen der Flüssigkeit entsteht eine reichliche Ausscheidung dieses Sal-

zes, welches aus undeutlich krystallinischen Flocken und Körnern besteht.

Dieses Verhalten wurde benutzt, um diese Säure zu isoliren.

Der ganze Rückstand von der Destillation wurde, wie angegeben, behandelt, das herausgefallene Salz abfiltrirt und gut ausgewaschen. Die davon abgelaufene Flüssigkeit sei mit A bezeichnet.

Das Kalksalz selbst, noch etwas gefärbt, wurde mit Wasser in einen Kolben gespült und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung erhitzt, dann vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und die ganze wasserklare Flüssigkeit wieder mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein kaum gefärbter syrupöser Rückstand, der mit Wasser aufgenommen (wenn er sich milchig trübt, durch ein nasses Filter klar filtrirt) und wieder etwas eingedampft wird. Bald bilden sich dann farblose, drusig und sternförmig verwachsene Krystallgruppen, Körner und Rinden.

Durch Abspülen mit kaltem Wasser entfernt man eine geringe Menge Mutterlauge und nach einmaligem Umkrystallisiren hat man die Verbindung völlig rein. Sie ist von starkem rein sauren Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich, enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 114° C.

Bei der Destillation für sich liefert sie, ohne dass ein Rückstand in der Retorte bleibt, ein wasserhelles Oel, welches erst nach einigen Stunden Krystalle ansetzt.

Diese gleichen in ihrem Verhalten der früheren Verbindung und gaben namentlich noch die charakteristische Kalkreaction.

Wir haben die *Säure*, das *Kalksalz* und ein *Silbersalz* analysirt.

Das *Kalksalz* ist im reinen Zustande ein kreideweisses, leichtes, krystallinisches, beim Reiben elektrischwerdendes Pulver.

Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, der auf Zu-

satz von salpetersaurem Silber zu einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure erscheint und in grösseren Wassermengen löslich ist. Er ist ziemlich lichtbeständig.

Die Analysen ergaben:

Säure.

$C_7H_{12}O_4$			
C	52,5	52,6	52,4
H	7,5	7,6	7,7

Kalksalz.

$C_7H_{10}CaO_4$			
C	42,2	42,3	42,0
H	5,0	5,1	5,1
Ca	20,2	19,8	19,9

Silbersalz.

$C_7H_{10}Ag_2O_4$			
C	22,5	22,5	22,6
H	2,7	2,7	2,8
Ag	57,8	57,5	57,7

Wie man sieht, hat diese Säure die Formel der sogenannten *Pimelinsäure* und ist ohne Zweifel identisch mit einer der unter diesem Namen beschriebenen Verbindungen.

Bei den widersprechenden Angaben über dieselben von Laurent, Bromeis, Marsh, Wirz und zuletzt von Arppe, scheint es erwünscht, nunmehr ein Material und eine Methode der Darstellung zu besitzen, die stets zu einem und demselben leicht rein darzustellenden Präparat führt.

Die Verschiedenheit der früher untersuchten Säuren zeigen schon die Angaben über die Schmelzpunkte, wofür Laurent 114°, Bromeis 134, Marsh 114—115 und Wirz 130° fand. Unsere Säure schmolz bei 114°.

Wir besitzen schon einen Vorrath von Material, um ein genaueres Studium derselben, welches wir uns vorbehalten, ausführen zu können. Hierbei wollen wir besonders die sauerstoffreicheren Säuren zu erhalten suchen, die zu ihr in dem Verhältniss stehen müssen, wie Aepfelsäure und Weinsäure zu Bernsteinsäure.

Gerhardt führt an, beim Schmelzen der Pimelinsäure mit Kalihydrat bilde sich Valeriansäure und Oxalsäure. Wir haben den Versuch noch nicht wiederholt; verläuft aber die

Zersetzung in dieser Weise, so wäre die von uns neben Pimelinsäure gefundene Fettsäure vielleicht nur ein secundäres Product aus der Pimelinsäure und nicht ein primäres aus der Camphersäure.

In der oben mit A bezeichneten Flüssigkeit ist noch eine Säure enthalten, die in folgender Weise daraus erhalten wurde.

Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der ausgeschiedene Gyps abfiltrirt, das noch etwas gefärbte Filtrat mit Thierkohle gekocht, dadurch entfärbt, filtrirt und nach dem Auskühlen mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt beim Abdestilliren einen fast farblosen, sehr sauren Syrup, der immer noch eine Beimengung der flüchtigen Fettsäuren enthält, die man durch Destillation abscheiden kann.

Eine Trennung von diesen lässt sich durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Bleizucker bewerkstelligen.

Auf diesen Zusatz fällt ein weisser, käsiger, schwerer Niederschlag heraus, aus dem man die Säure wieder durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff gewinnen kann.

In der Flüssigkeit, die von der, durch Bleizucker entstandenen Fällung abläuft, fällt Bleiessig noch einen weiteren Theil, der sich mit dem ersten als identisch erwies, wesshalb man gleich anfangs total mit basischem Bleisalz ausfällen kann.

Die, durch gelindes Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erhaltene Säure, ihrer Menge nach eines der Hauptproducte der Zersetzung der Camphersäure, nimmt keine feste Form an; ist eine äusserlich der Camphresinsäure Schwanert's *) ähnliche Verbindung, lässt sich aber von dieser schon dadurch unterscheiden, dass sie mit Silberlösung keine Fällung giebt.

Ein Silbersalz entsteht erst, wenn man sie zuvor mit Ammoniak neutralisirt hat und auch dann nur in etwas concentrirter Lösung.

Es ist weiss, amorph und wenig veränderlich an der Luft.

Mit kohlensauren Erden abgesättigt erhält man Lösungen

---

*) Ann. d. Chem. 128, 77.

von Salzen, die gummiartig eintrocknen. Es ist schwer bei der amorphen Beschaffenheit der Säure, sie von vollkommener Reinheit zu erhalten.

Wir müssen die etwas abweichenden Zahlen, die wir bei der Analyse derselben, so wie ihres Blei- und Silbersalzes erhielten, auf kleine Mengen von Nebenbestandtheilen schreiben und führen deshalb vorläufig nur an, dass sie die Formel $C_{10}H_{16}O_5$ wahrscheinlich machen, die einer Oxycamphersäure entspräche.

Es hätte sich vermuthen lassen, dass diese Säure ein intermediäres Product der Zersetzung der Camphersäure durch Kali sei, aus welchem die gefundene Pimelinsäure entstanden ist.

Sie wurde daher einem Theil nach neuerdings mit Kali bis zur Wasserstoffentwickelung geschmolzen und nach dem früher beschriebenen Verfahren nach Pimelinsäure gesucht. Es konnte jedoch keine gefunden werden; fast die ganze angewandte Menge wurde als solche wieder erhalten.

Bei der trockenen Destillation geht ein, meistens grünlich gefärbtes, dickflüssiges Oel über, welches pfeffermünzartig riecht.

Darin bilden sich bald Krystallblättchen, die sich jedoch wegen der dickflüssigen Beschaffenheit der Masse nicht gut durch Abpressen reinigen lassen.

Kocht man jedoch, ohne sie zu trennen, das Ganze anhaltend mit Wasser aus, so löst sich bis auf einen kleinen Theil öliger Substanz die Hauptmenge zu einer, in der Hitze klaren Flüssigkeit, die durch ein nasses Filter abgegossen, feine, blätterige, der Benzoësäure ähnliche Krystalle anschiessen lässt. Diese können aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt werden. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich.

Ihrer Menge nach sind sie der kleinere Theil der Destillationsproducte der syrupösen Säure; der grössere ist in der wässerigen Lösung, aus der sie sich bildeten, enthalten und hinterbleibt beim Verdunsten dieser wieder als saurer, farbloser Syrup von der Zusammensetzung und dem Verhalten der ursprünglichen Säure, die demnach zum Theil destillirbar ist.

Die Krystalle zeigten die Zusammensetzung des *Camphersäureanhydrids*.

	$C_{10}H_{14}O_3$		
C	65,9	65,5	65,4
H	7,7	7,7	7,7

LXII.

Synthese des Neurins.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. 65, p. 1015.)

Bekanntlich hat Liebreich aus dem Gehirn eine Phosphor und Stickstoff enthaltende Substanz gewonnen, welcher er den Namen Protagon gegeben hat. Wird dieser Körper der Einwirkung einer Lösung von concentrirtem Barytwasser unterworfen, so spaltet er sich in Phosphorglycerinsäure und eine starke Base, das Neurin. Baeyer hat kürzlich gezeigt, dass das Neurin eine Oxäthyl enthaltende Base ist, welche ein Hydrat des Oxäthylammonium repräsentirt, in dem 3 At. Wasserstoff durch 3 Methylgruppen vertreten sind:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ C_2H_4(OH) \end{matrix}\right\} NOH}_{\text{Hydrat des Oxäthylammonium}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_4(OH) \end{matrix}\right\} NOH.}_{\text{Hydrat des Oxäthyltrimethylammonium}}$$

Diese Thatsache hat ihn zu der Annahme geführt, dass die Synthese des Neurins ausgeführt werden könne durch Einwirkung von Jodmethyl auf Oxäthylammoniumhydrat, welches sich, wie ich gezeigt habe, gleichzeitig mit anderen Oxäthyl enthaltenden Basen bei Einwirkung des Aethylenoxyd auf Ammoniak bildet. Bis jetzt habe ich nur geringe Mengen dieser reinen Base oder ihrer Chlorverbindung erhalten können, weil es schwer ist, sie von der Chlorverbindung des Dioxäthylammonium zu trennen. Ich habe zur Darstellung dieser Basen noch einen anderen Weg gezeigt, näm-

lich die Behandlung des Aethylenchlorhydrats mit Ammoniak. Diese Methode hat mich zu einer sehr eleganten Synthese des Neurins geführt. Das Chlorhydrat dieser Base, oder das Chlorür des Oxäthyltrimethylammoniums entsteht durch directe Addition der Elemente des Aethylenchlorhydrats und des Trimethylamins.

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\C_2H_4(OH)\end{matrix}\right\}NCl.$$

5 Grm. Trimethylamin wurden mit 10 Grm. Aethylenchlorhydrat in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad erhitzt. Nach Verlauf von 24 Stunden liess man erkalten und sah die Röhre sich mit schönen farblosen Krystallen füllen. Diese Krystalle lösen sich in absolutem kochenden Alkohol und beim Erkalten scheidet sich ein Theil davon ab, wenn die Lösung sehr concentrirt ist. Aether schlägt die Lösung nieder; wenn er jedoch eine Spur Wasser enthält, so vereinigt sich der Niederschlag am Boden des Gefässes zu einer dicken Flüssigkeit. Die Krystalle, welche das Chlorür des Oxäthyltrimethylammoniums darstellen, sind in der That sehr zerfliesslich.

Wenn man zur wässrigen Lösung der Verbindung eine mässig concentrirte Lösung von Goldchlorid fügt, so entsteht sogleich ein gelber krystallinischer Niederschlag. Dieser Niederschlag ist, wie Baeyer gezeigt hat, sehr charakteristisch; er löst sich in siedendem Wasser, aus dem er beim Erkalten in feinen gelben Nadeln krystallisirt. Er hat die Zusammensetzung

$$(CH_3)_3(C_2H_4OH)NCl + AuCl_3.$$

Ich habe diese Goldverbindung mit einem Product verglichen, welches ich Herrn Liebreich verdanke, und das aus dem aus dem Gehirn stammenden Neurin dargestellt ist. Die beiden Salze sind unter dem Mikroskop in rhombischen Blättern krystallisirt, welche nach der Messung derselben identisch scheinen.

Wenn man zu einer concentrirten Auflösung des Chloroxäthyltrimethylammonium eine Lösung von Platinchlorid

fügt, so bildet sich kein Niederschlag, und setzt die Flüssigkeit erst beim Eindampfen bis zur Syrupconsistenz Krystalle ab; aber auf Zusatz von Alkohol bildet sich sogleich ein Niederschlag, dem nach der Analyse die Zusammensetzung $(CH_3)_3(C_2H_4OH)NCl + PtCl_2$ zukommt.

Wenn man das Chloroxäthyltrimethylammonium mit feuchtem Silberoxyd zersetzt, so wird das Hydrat abgeschieden, welches nach dem Verdampfen in der Form einer syrupartigen Flüssigkeit zurückbleibt. Dieselbe zersetzt sich beim Erhitzen, unter Verbreitung eines lebhaft ammoniakalischen Geruchs.

Die angeführten Analysen so wie die Art der Bildung der Oxäthylenbase scheinen mir allen Zweifel über ihre Zusammensetzung zu beseitigen, welche die des Neurins ist. Es bleibt noch übrig, die beiden Körper genau zu vergleichen, um zu entscheiden, ob nicht vielleicht ein Fall ganz feiner Isomerie vorliegt.

LXIII.

Identität des künstlichen und natürlichen Neurins.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. **66**, p. 773.)

Vor einiger Zeit habe ich die ersten Resultate meiner Untersuchung über das Neurin mitgetheilt, welches ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenchlorhydrat erhielt. Das Chlorhydrat des Trimethyloxäthylammoniums schien mir identisch zu sein mit dem Chlorhydrat des aus dem Gehirn dargestellten Neurins. Beim Auflösen der trockenen Salze in Alkohol, welcher vorsichtig mit einer Schicht wasserfreien Aethers bedeckt war, wurden beide in langen zerfliesslichen Nadeln erhalten. Das Chlorhydrat des natürlichen Neurins wurde durch Schwefelwasserstoff vom Goldchlorid getrennt, und die vom Schwefelgold abfiltrirte Lösung zuerst im Wasserbad, dann im luftleeren Raum verdampft.

Die Chlorplatinverbindung des Trimethyloxäthylammoniums ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Wiederauflösen des durch Alkohol gebildeten Niederschlags in Wasser und freiwilliger Verdampfung der Lösung scheidet es sich in prachtvollen klinorhombischen Prismen von orangerother Farbe ab, die leicht von beträchtlicher Grösse und gut ausgebildet erhalten werden können.

Bei der Umwandlung des Chlorhydrats des natürlichen aus seiner Verbindung mit Goldchlorid erhaltenen Neurins in die Platinchloridverbindung, wurden Krystalle erhalten, die in Form, Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol mit den ersten vollständig übereinstimmten. Die Uebereinstimmung der Krystallform ist noch durch genaue Messungen constatirt, die Friedel nächstens veröffentlichen wird.

Unter den Eigenschaften des Neurinchlorhydrats, die von Baeyer angeführt sind, ist die charakteristischste seine Reduction durch Jodwasserstoffsäure. Die Oxäthylbase verwandelt sich unter ihrer Einwirkung in eine Jodäthylbase.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_4OH)\end{matrix}\right\} N.Cl}_{\text{Oxäthyltrimethyl-ammoniumchlorür}} + 2HJ = HCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_4J)\end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Trimethyljodäthyl-ammoniumjodür}} + H_2O.$$

Das so erhaltene Trimethyljodäthylammoniumjodür ist wenig löslich in kaltem Wasser, und scheidet sich aus einer kochenden Lösung in ausgezeichneten Krystallen ab. Bei seiner Reduction durch Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor und einer Temperatur von 140° C. wurde das Chlorhydrat des künstlichen Neurins erhalten.

Beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd verwandelt sich bekanntlich das Jodür in das Hydrat der entsprechenden Vinylbase.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_4J)\end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Trimethyljodäthyl-ammoniumjodür}} + Ag_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_3)\end{matrix}\right\} N.OH}_{\text{Trimethylvinyl-ammoniumhydrat}} + 2AgJ.$$

Ich habe die Genauigkeit dieser Reaction, welche schon Baeyer angiebt, beim Operiren mit dem Jodür des künstli-

chen Neurins festgestellt. Sättigt man das aus dem Jodür durch Einwirkung von Silberoxyd entstehende Hydrat mit Salzsäure und fügt dann Goldchlorid hinzu, so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in kleinen Krystallen abscheidet, welche die Verbindung von Goldchlorid mit Trimethylvinylammonium darstellen:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_3)\end{matrix}\right\}NCl + AuCl_3.$$

Eine verdünnte Lösung des Trimethyloxäthylammoniumhydrats (freien Neurins) kann ohne merkliche Zersetzung zum Sieden erhitzt werden. Anders verhält es sich mit einer concentrirten Lösung. Dieselbe entwickelt Trimethylamin, wie auch beim natürlichen Neurin beobachtet ist. Diese Zersetzung geht jedoch nicht allein vor sich. Lässt man den Kolben, in welchem die Lösung vollständig verdampft ist und in dem sich kein Neurin mehr befindet, erkalten, so condensirt sich eine kleine Menge einer dicken, leicht braun gefärbten Flüssigkeit. Dieser Körper siedet nur bei einer höheren Temperatur. Ich habe daraus eine kleine Menge einer über 190° C. siedenden Flüssigkeit erhalten, welche die Eigenschaften des Glykols zeigt. Mit trockenem Kali erhitzt entwickelt der Körper reines Wasserstoffgas. Salpetersäure oxydirt ihn lebhaft. Seine Bildung erklärt sich leicht.

Trimethyloxäthylammoniumhydrat kann sich bei Einwirkung von Wärme in Trimethylamin und Glycol zerlegen.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_2H_4.OH\end{matrix}\right\}N.OH}_{\text{Trimethyloxäthyl-ammoniumhydrat}} = \underbrace{(CH_3)_3N}_{\text{Trimethyl-amin}} + \underbrace{C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Glykol}}.$$

Diese Reaction ist das erste Beispiel der Bildung von Glykol aus einem natürlichen Product.

Ich glaube nicht, dass die Reaction so einfach ist, wie obige Gleichung anzeigt. Es kann zur selben Zeit eine gewisse Menge Aethylenoxyd entstehen, und in der That geht die oben genannte dicke Flüssigkeit nicht vollständig beim Siedepunkte des Glykols über, sondern die letzten Portionen destilliren oberhalb 200° C. über, als wenn eine kleine Menge

von Polyalkoholen dem Glykol selbst beigemischt wäre. Man weiss, dass dieses sich durch Aufnahme von Aethylenoxyd in Polyalkohol verwandelt.

Andererseits ist das Trimethylamin nicht der einzige Körper, der sich in dem beim Kochen einer Lösung von Neurin überdestillirten Wasser vorfindet. Erhitzt man nämlich das Destillat zum Sieden und verdampft den grösseren Theil desselben, so ist es leicht, das Trimethylamin vollständig auszutreiben und in Salzsäure aufzufangen. Es bleibt dann noch eine Flüssigkeit, welche mit Salzsäure gesättigt und mit Goldchlorid versetzt, den gelben charakteristischen Niederschlag des Neurins giebt.

Das Neurin scheint so durch Einwirkung des Aethylenoxyds auf Trimethylamin regenerirt zu werden, denn es ist nicht anzunehmen, dass eine Ammoniakbase, wie das Neurin, sich ohne Zersetzung destilliren lässt.

Dies hat mich darauf geführt, eine neue Synthese des Neurins zu versuchen. In einem Kolben wurde eine concentrirte Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxyd eingeschlossen und das Ganze der gewöhnlichen Temperatur überlassen. Am folgenden Tage war die Flüssigkeit dick geworden und der Geruch nach Trimethylamin verschwunden. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt, Goldchlorid hinzugefügt und es entstand sogleich der charakteristische Niederschlag der Goldchloridverbindung des Neurins.

Bei dieser Reaction bildet sich das Neurin durch directe Addition aller Elemente des Trimethylamins, des Aethylenoxyds und des Wassers.

$$\underbrace{(CH_3)_3N}_{\text{Trimethyl-amin}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aethylen-oxyd}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_4OH\end{matrix}\right\} NOH.}_{\text{Neurin}}$$

Die in dieser Abhandlung angeführten Versuche scheinen mir alle Zweifel über die Identität des künstlichen und natürlichen Neurins zu beseitigen. Die Frage nach der Isomerie, welche ich mir in meiner letzten Mittheilung vorbehalten, ist daher jetzt erledigt. Ich muss hinzufügen, dass ein solcher Rückhalt nöthig war, weil die Theorie die Exi-

stenz zahlreicher mit dem Neurin isomerer Basen anzeigt. Folgende Formeln geben die Constitution einiger dieser Basen.

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \\ C_2H_4.OH \end{matrix}\right\} N.OH \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \\ C_2H_4.OH \end{matrix}\right\} N.OH \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \\ C_3H_6.OH \end{matrix}\right\} N.OH$$

Methyläthyloxäthylammoniumhydrat — Propyloxäthylammoniumhydrat — Aethyloxypropylammoniumhydrat

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ C_3H_6.OH \end{matrix}\right\} N.OH \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ C_5H_{10}.OH \end{matrix}\right\} N.OH.$$

Dimethyloxypropylammoniumhydrat — Oxamylammoniumhydrat

Von diesen Basen habe ich die letztere durch Einwirkung des Amylglykolmonochlorhydrins auf Ammoniak darzustellen versucht. Ich habe ein Platinsalz erhalten, welches von dem des Neurins vollständig verschieden ist und die Zusammensetzung der entsprechenden Vinylbase zu haben scheint.

Ausserdem habe ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenchlorhydrat eine homologe, dem Neurin ähnliche Verbindung erhalten, die ich in einer nächsten Mittheilung beschreiben werde.

LXIV.

Neue Nitrile der Fettsäurereihe.

Da die Isomerie der Nitrile der Fettsäurereihe, welche durch trockene Destillation der Doppelsalze von Cyansilber mit der Jodverbindung eines Alkoholradicals entstehen, auf diesem Wege weder rein noch in irgendwie erheblicher Menge erhalten werden können, hat A. Gautier (Compt. rend. t. **66**, p. 863 und 901) einen anderen Weg zu ihrer Darstellung eingeschlagen, welcher erlaubt, dieselben in grösserer Menge und vollkommen rein zu erhalten.

Man erhitzt zu dem Zweck 2 Mol. Cyansilber mit 1 Mol. der Jodverbindung eines Alkoholradicals, dem $^2/_3$ seines Volumens Aether zugefügt ist, während einiger Stunden in einem geschlossenen Gefäss auf 130—140° C. Das krystallinische Doppelsalz, welches sich auf diese Weise bildet, wird getrocknet und mit der Hälfte seines Gewichts reinem Cyankalium und einer kleinen Menge Wasser gemischt. Man destillirt alles auf dem Wasserbade; das Nitril wird durch Cyankalium ersetzt, indem sich KCy.AgCy bildet; man trennt es mit ein wenig Wasser, trocknet und reinigt es durch Destillation.

Beim Versuch, das Silbersalz durch Salze von Zink oder Quecksilber zu ersetzen, bildeten sich auch Doppelsalze, die jedoch bei der Zersetzung nur zur Entstehung einer kleinen Menge der alten Nitrile Veranlassung gaben.

Von den so erhaltenen neuen Verbindungen siedet das Methylcarbylamin, $N\left\{\begin{matrix}C\\CH_3\end{matrix}\right.$, bei 58—59° C. Es ist ein farbloser sehr flüchtiger Körper, von abscheulichem Geruch, der zugleich an Artischocken und Phosphor erinnert, kratzt in der Kehle und wirkt tödtlich auf den Organismus; er erzeugt Uebelkeit, Schwindel, Kopfweh und Herzklopfen. Er ist wenig löslich in Wasser und leichter als dieses.

Von seiner Darstellung her enthält es immer etwas Methylamin, was man durch Waschen entfernt. Seine Reaction auf befeuchtetes rothes Lakmuspapier ist schwach alkalisch. Nach einiger Zeit tritt die rothe Farbe wieder auf, indem sich unter dem Einfluss des Wassers wahrscheinlich ein neutrales Salz bildet.

Aethylcarbylamin bildet sich wie das vorige, übt dieselben Wirkungen auf den Organismus aus, reagirt nur wenig alkalisch und siedet bei 78—79° C.

Die beiden Körper verbinden sich mit Säuren.

Mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure bilden sie weisse krystallinische Verbindungen. Man erhält sie, indem man die gasförmigen Säuren über die abgekühlten Nitrile streichen lässt.

Es ist schwer Verbindungen mit Schwefelsäure zu er-

halten, da die Einwirkung der Säure sehr heftig ist und die Körper weiter zersetzt.

Wasser zersetzt die verschiedenen Salze unter grosser Wärmeentwickelung. Es bildet sich eine geringe Menge Ameisensäure, ausserdem Propionsäure und Chlorammonium. Diese Körper entstehen wahrscheinlich durch die Umwandlung der Nitrile in die gewöhnlichen, welche Vf. auch beim Erwärmen derselben in zugeschmolzenen Röhren auf 180° C. bemerkt hat.

Ausser den oben abgehandelten Verbindungen beschreibt Vf. (Compt. rend. t. 67, p. 723) zwei neue ähnliche Verbindungen des Radicals Propyl, denen er die Formeln

$$N\begin{cases}C\\(CH_3-CH-CH_3)\end{cases} \text{ und } N\begin{cases}H_2\\(CH_3-CH-CH_3)\end{cases}$$

zulegt.

Um die erste Verbindung zu erhalten, verfährt man auf ähnliche Weise wie bei der Darstellung der schon beschriebenen. Das Isopropylcarbylamin ist eine Flüssigkeit von ähnlichem Geruche wie die schon bekannten, anfangs ätherisch und angenehm, an das reine Aceton erinnernd, später die Kehle reizend. Es siedet bei 87° C., ist löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser.

Es verbindet sich mit Säuren, und die Salze zersetzen sich fast augenblicklich mit Wasser. Mit wässeriger Salzsäure behandelt, wird das Isopropylcarbylamin nicht so leicht zersetzt, wie die Carbylamine mit 1 und 2 At. Kohlenstoff. Bringt man eine Schicht desselben auf wässerige Salzsäure, so vereinigen die beiden sich schwer in der Kälte und man muss die Einwirkung durch Schütteln befördern. Destillirt man die Masse, so findet man einen Theil des Isopropylamins in eine ölige Flüssigkeit umgewandelt, welche gegen 220° C. siedet. Dieselbe kann nur Isopropylformamid sein, das sich nach der Gleichung

$$N\begin{cases}C\\C_3H_7\end{cases} + H_2O = N\begin{cases}H\\CHO.\\C_3H_7\end{cases}$$

gebildet hat.

Um die Einwirkung der Säure und des Wassers auf

Isopropylcarbylamin zu Ende zu bringen, muss man das Gemisch einige Stunden auf 120—130° C. erhitzen. Beim Destilliren geht dann eine an Ameisensäure reiche Flüssigkeit in die Vorlage über und in der Retorte bleibt die Chlorverbindung des Isopropylamins, welche ein sehr zerfliessliches Salz darstellt. Um das Isopropylamin rein darzustellen, mischt man es mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali und destillirt. Die alkalischen Dämpfe in Salzsäure geleitet, der man darauf Platinchlorid zufügt, geben ein in schönen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, dem nach der Analyse die Formel $(N\begin{cases}C_3H_7\\H_2\end{cases},HCl)_2PtCl_4$ zukommt, wonach die freie Base die Zusammensetzung $N\begin{cases}CH_3-CH-CH_3\\H_2\end{cases}$ besitzt.

Sie bildet sich also nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{N\begin{cases}C\\(CH_3-CH-CH_3)\end{cases}}_{\text{Isopropylcarbylamin}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{N\begin{cases}H_2\\(CH_3-CH-CH_3)\end{cases}}_{\text{Isopropylamin}}.$$

Das Isopropylamin ist eine bewegliche Flüssigkeit von lebhaft ammoniakalischem, süsslichen, nicht unangenehmen Geruch, dessen Dämpfe in Wasser sehr leicht löslich sind. Es siedet bei 31,5 32,5° C.

Die Chlorverbindung ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches unter der Luftpumpe in Würfeln krystallisirt erhalten wird, die bei 139° C. schmelzen. Im luftleeren Raum auf 150° C. erhitzt, zersetzt es sich zum Theil; lange Zeit bei 100° C. gehalten, geht es theilweise in eine rothe, nicht krystallisirbare Flüssigkeit über. Die Chlorplatinverbindung giebt schöne goldgelbe Nadeln, die in Wasser sehr, und selbst in Alkohol, dem sein Volum an Aether zugefügt ist, ein wenig löslich sind.

LXV.

Ueber das Conchinin.

Die Base, welche bis jetzt unter verschiedenen Namen: Chinidin, β-Chinidin, β-Chinin, B-Chinin, Cinchotin, krystallisirtes Chinoidin und Pitoyin beschrieben ist, nennt Hesse Conchinin, weil sie viel Aehnlichkeit mit Chinin, aber auch mit Cinchonin hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 357).

Zu den reichlichen von v. Heyningen, Koch, de Vry, Pasteur u. A. gelieferten Beobachtungen giebt der Vf. noch einen Beitrag, dem wir einiges entlehnen.

Zur Darstellung der Base, die am reichlichsten in den Pitoya-Rinden (1,6 p.C.) auftritt, ist das beste Material das käufliche Chinoïdin, in welchem sie gewissermaassen angehäuft sich vorfindet. Man schüttelt das Chinoïdin mit der 8fachen Menge Aether zu wiederholten Malen, destillirt die filtrirten Aetherauszüge, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure und fällt die zuvor genau mit Ammoniak neutralisirte Lösung durch Seignettesalz, so lange noch Niederschlag entsteht. Es fallen die Tartrate der linksdrehenden Basen Chinin und Chinidin (des Vfs., Cinchonidin Pasteur's) aus und gelöst bleiben die Tartrate der rechtsdrehenden Basen Cinchonin und Conchinin (des Vfs., Chinidin Pasteur's). Setzt man nun zum Filtrat, welches mittelst Thierkohle entfärbt, hinreichend verdünnt und erhitzt worden, Jodkalium, so scheidet sich beim Erkalten jodwasserstoffsaures Conchinin als krystallinisches Pulver ab. Dieses zersetzt man durch Ammoniak, löst es nochmals in Essigsäure, um durch Thierkohle zu entfärben und fällt es wieder durch Ammoniak. Schliesslich krystallisirt man die Base aus heissem Alkohol.

Grosse vierseitige glänzende Prismen, die leicht verwittern, bei 15° C. 2000 Th. Wasser, bei 10° C. 35 Th. und bei 20° C. 22 Th. Aether und bei 20° C. 26 Th. Weingeist von 80 p.C. zu ihrer Lösung bedürfen. Schmelzpunkt 168° C., krystallinisch erstarrend. Stark erhitzt verkohlt es ohne Sublimat zu geben.

Die kleinen Krystalle, in welche sich die aus ihren Salzen

durch Ammoniak abgeschiedene Base verwandelt, schmelzen unverwittert unter 100°, dagegen die grossen aus Alkohol angeschossenen noch nicht bei 120°. Diese bestehen aus $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 5\dot{H}$. Es scheint demnach mehrere Hydrate zu geben, denn beim Verwittern hinterbleibt ein bestimmtes Hydrat mit $4\dot{H}$.

Dem Doppelsalz ertheilt der Vf. die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2HCl + 2PtCl_2 + 2\dot{H}$, während van Heijningen $4\dot{H}$ fand.

Das *saure jodwasserstoffsaure* Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . 2HJ + 6\dot{H}$, bildet schöne goldglänzende Prismen, die sich ziemlich leicht in Alkohol und heissem Wasser lösen, bei 120° noch nicht schmelzen, aber dabei braungelb werden unter Wasserverlust. An feuchter Luft werden sie unter Wasseraufnahme wieder gelb.

Das *Nitrat* ist wasserfrei. Kurze dicke Prismen, die sich in 85 Th. Wasser von 15° C. lösen. Schnell verdampft scheidet es sich zuerst ölig ab.

Dem *neutralen Sulfat*, welches nicht verwittert und am Licht feucht sich nicht grün färbt, ertheilt der Vf. nur $4\dot{H}$, statt $6\dot{H}$ (v. Heijningen). Es löst sich in 108 Th. Wasser von + 10° C. Der Vf. ist jetzt der Ueberzeugung, dass v. Heijningen in seinem β-Chinin ein Gemenge von Conchinin und Chinidin (d. h. Cinchonidin) vor sich gehabt hat.

Wenn, wie es jetzt oft vorkommt, dieses Salz statt des Chininsulfats oder mit letzterem gemischt im Handel auftritt, so kann man leicht durch verdünnte Seignettesalzlösung die Entscheidung treffen.

Das *saure Sulfit*, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . S_2H_2O_8 + 8\dot{H}$, bildet lange farblose Prismen, die sich in 8,7 Th. Wasser von 10° C. lösen.

Das *Hyposulfit*, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2 . S_4H_2O_6 + 4\dot{H}$. Kurze glasglänzende Prismen, in 415 Th. Wasser von 10° C. löslich.

Das *saure Phosphat*, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . PH_3O_8$, scheidet sich aus einer in der Wärme neutralisirten Lösung von Base und Säure beim Erkalten in kurzen 4seitigen Prismen aus, die 131 Th. Wasser von 10° C. zur Lösung bedürfen und auch in Weingeist sich ziemlich schwer lösen.

Das *neutrale Tartrat*, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2 . C_8H_6O_{12} + 2\dot{H}$, bildet seideglänzende Prismen, in 38,8 Th. Wasser von 15° C. löslich. — Das *Bitartrat*, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_8H_6O_{12} + 6\dot{H}$, kurze perl-

glänzende Prismen, die in 400 Th. Wasser von 10° C. sich lösen und bei 100° schmelzen.

Weinsaures Conchinin-Antimonoxyd bereitet der Vf. durch Fällen eines neutralen Salzes des Alkaloids mit Brechweinsteinlösung, wobei lange seideglänzende Nadeln, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_8H_5Sb_2O_{14} + 8\dot{H}$, sich abscheiden. Sie lösen sich in 540 Th. Wasser von 20° C. und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser.

Das *Succinat,* $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_8H_6O_8 + 4\dot{H}$. Sehr feine Prismen, die unter 100° schmelzen, ihr Wasser verlieren und krystallinisch erstarren. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser. 1 Th. Salz braucht 41,5 Th. Wasser.

Das Acetat konnte der Vf. nicht, wie Heijningen, krystallisirt erhalten.

Das *Ferrocyan-Conchinin* scheidet sich aus saurer, erwärmter und nicht zu concentrirter Lösung in goldglänzenden Prismen, sonst als gelbes Krystallpulver aus.

LXVI.

Verhalten mehrerer Alkaloide gegen die Salze des Zinks, Quecksilbers, Zinns und Molybdän bei Anwesenheit von Sulfocyanüren.

W. Skey beobachtete, dass unter den in der Aufschrift angegebenen Bedingungen in den sauren Lösungen mehrer Alkaloide Niederschläge entstehen, welche er wahrscheinlich für Schwefelcyan-Doppelsalze der Metalle mit den Alkaloiden ansieht (Chem. News 1868, No. 434, p. 150).

Um sich vor Täuschung zu hüten, ist es zweckmässig, die Lösungen sowohl der Alkaloide wie der Metalle so verdünnt anzuwenden, dass in jeder für sich durch das Sulfocyanür keine Fällung entsteht.

Im Allgemeinen sind jene Niederschläge unlöslich in kaltem, mehr löslich in heissem Wasser und leicht in Alkohol; sie werden nur wenig angegriffen durch Salze und Schwefelsäure, aber durch Alkalien zersetzt.

Folgendes sind ihre physikalischen Eigenschaften:

Strychnin- und *Zinksalz* geben einen gelatinösen Niederschlag, der allmählich zu langen Nadeln sich umwandelt und ungefähr 30000 Th. Wasser zu seiner Lösung bedarf. — *Strychnin-* und *Quecksilbersalz* einen krystallinischen in Rhodankalium löslichen. [Es ist nicht ersichtlich, ob der Vf. ein Quecksilberoxydul- oder -oxydsalz meint. D. Red.]

Chinin- und *Zinksalz.* Der Niederschlag ist fest und brüchig bei 70°, weich bei 90° und halbflüssig bei 200°, beim Erkalten scheint er krystallinisch zu werden.

Nicotin- und *Zinksalz* geben krystallinischen Niederschlag, Nicotin und Zinn-Quecksilber und Molybdänsalz ölige Massen, letztere purpurfarbig. [Es ist nicht ersichtlich, ob der Vf. ein Zinnoxydul- oder oxydsalz, ein molybdänsaures oder Molybdänoxydsalz meint. D. Red.]

Atropin- und *Zinnsalz.* Der Niederschlag ist bei 60° wie ein halbfestes Fett; Zink-Quecksilber und Molybdänsalze bilden Oele.

Morphin- und Zink- oder Zinn-Salz geben amorphe, sehr leicht schmelzbare Niederschläge. Die Quecksilberverbindung ist ölig.

Narcotin und Quecksilber. Krystallinisch und leicht schmelzbar.

Veratrin giebt mit allen 4 Metallen gelatinöse Verbindungen, wie das blosse Veratrinsulfocyanid.

Coniin und Quecksilber grün und krystallinisch.

Anilin giebt unter diesen Umständen keinen Niederschlag, Gelatine und Hausenblase verhalten sich wie Veratrin.

Später hat der Vf. auch die Salze des Platins, Golds, Eisens, Wolframs und Chroms in das Bereich analoger Versuche gezogen (Chem. News 1868, No. 437), ohne auch hier überall anzugeben, welche Salze der verschiedenen möglichen Oxydationsstufen dieser Metalle gemeint sind. Das Resultat der Experimente war folgendes:

Morphin- und *Platinsalz* geben einen rothen öligen Niederschlag, wenn Lösungen von Platinsalmiak, Morphinsalz und Rhodanür vermischt werden. — Mit Eisensalz und Goldsalz nichts.

Chinin- und *Platinsalz* liefern einen gelben krystallinischen Niederschlag, der unter 93° C. schmilzt. — Mit *Goldsalz* entstehen körnige Krystalle. — Mit *Wolframsalz* (d. h. wolframsaurem Alkali) ein gelber gallertartiger Niederschlag, leicht schmelzbar und allmählich grün werdend.

Atropin- und *Goldsalz* (Rhodanid in Rhodankalium gelöst) geben rothe ölige Tropfen.

Nicotin- und *Eisenrhodanid* sind ein rothes Oel in durchfallendem, grün im reflectirten Licht, metallglänzend. — Mit *Platinsalz* eine dunkelrothe krystallinische Substanz.

Veratrin- und *Eisensalz* blassrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Strychnin- und *Platinrhodanid* bilden blauröthliche Krystalle, schwach in Wasser, besser in Rhodankalium löslich.

Das rothe *Chromrhodanid* bildet mit den Alkaloiden meist flockige oder gelatinöse Niederschläge, mit Nicotin eine purpurne halbfeste Masse, die mit Kalilauge erhitzt schmilzt und roth wird.

LXVII.

Xylolschweflige Säure und Benzol-Derivate.

F. Lindow und R. Otto haben nach dem früher (dies. Journ. **102**, 250) angegebenen Verfahren xylolschweflige Säure dargestellt und deren Verhalten gegen Chlor, Kalihydrat, Wasserstoff u. s. w. untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 233).

Das erforderliche Xylol wurde aus rohem Steinkohlenöl fractionirt, bis der Siedepunkt 139—141° war. Man verwandelte es in Sulfoxylolsäure und destillirte deren Natronsalz mit Phosphorchlorid. Das so gewonnene Sulfoxylolchlorür, in reinem Aether gelöst, lieferte mit Natriumamalgam das xylolschwefligsaure Natron, welches durch Salzsäure zersetzt die xylolschweflige Säure als bräunliches Oel gab. Durch Lösen in Barytwasser, Filtriren durch Thierkohle und Zersetzen mit Salzsäure erhält man endlich die xylolschweflige Säure als schwach gelbliches geruchloses Oel, nur wenig

in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und Benzol löslich, nicht unzersetzt destillirbar und an der Luft schnell Wasser und langsam Sanerstoff anziehend. Ihre Salze halten sich unverändert.

Das *Barytsalz*, $\left.\begin{matrix}(C_8H_9S\Theta)_2\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2H_2\Theta$, bildet weisse, leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist lösliche Blättchen, die bei 140⁰ ihr Wasser verlieren.

Das *Kalksalz*, $\left.\begin{matrix}(C_8H_9S\Theta)_2\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3H_2\Theta$, dem vorigen gleichend.

Kali- und Natronsalz sind sehr leicht löslich und geben mit Silber- und Bleisalz schwere weisse Niederschläge.

Aethyläther, $C_{10}H_{14}S\Theta_2$, bernsteingelbe, kaum flüssige Masse, unlöslich in Wasser, nicht unzersetzt flüchtig, löslich in Weingeist und Aether.

Chlor verwandelt die xylolschweflige Säure sofort in das Chlorür ($C_8H_{10}S\Theta_2 + 2Cl = C_8H_9ClS\Theta_2 + HCl$), welches mit Wasser gewaschen aus Aether im Vacuo rein erhalten wird.

Wasserstoff im *statu nascendi* führt die xylolschweflige Säure in *Xylylsulfhydrat* über, $C_8H_{10}S\Theta_2 + 4H = C_8H_{10}S + 2H_2\Theta$, identisch mit dem von Yssel de Schepper zuerst dargestellten. Siedepunkt zwischen 210° und 215°, widerlich riechend, unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Aether und Alkohol, letztere Lösung durch Bleiacetat feurig, durch Kupfer- und Silbernitrat blassgelb gefällt. An der Luft erhärtet das Xylylsulfhydrat, indem es wahrscheinlich in Bisulfür übergeht, $2C_8H_{10}S + \Theta = \left.\begin{matrix}C_8H_9\\ C_8H_9\end{matrix}\right\}S_2 + H_2\Theta$.

Schmelzendes Kalihydrat zerlegt xylolschwefligsaures Kali bei 250—300° in Xylol und schwefligsaures Kali ohne Nebenproducte.

Mit *Wasser* auf 150—160° erhitzt zerfällt die xylolschweflige Säure in Xylolschwefelsäure, Oxyxylylbisulfür und Wasser:

$$3C_8H_{10}S\Theta_2 = C_8H_{10}S\Theta_3 + C_{16}H_{18}S_2\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Das Oxyxylylbisulfür, mit verdünntem Alkali gewaschen, aus alkoholischer mit Thierkohle entfärbter Lösung abgeschieden,

bildet eine gelbliche ölige Masse, die durch Zink und Schwefelsäure sofort in Xylylsulfhydrat übergeht:

$$C_{16}H_{18}S_2O_2 + 6H = 2C_8H_{10}S + 2H_2O.$$

Salpetrige Säure verwandelt die in Alkohol gelöste xylolschweflige Säure in eine harzige Masse, aus der Wasser Nitrosulfoxylolsäure auszieht und Aether einen Theil löst. Das Ungelöste ist krystallinisch, löslich in heissem Weingeist und liefert Krystalle, schmelzbar bei 154—155° und bestehend aus 50,6 p.C. C, 5,5 p.C. H, 5,1 p.C. N.

In *rauchender* Schwefelsäure löst sich xylolschweflige Säure zuerst mit gelber, dann grüner, zuletzt indigblauer Farbe.

Sulfobenzolamid, mit 2 Mol. Kalihydrat geschmolzen, bildet unter Entweichen von Wasser eine leicht lösliche Verbindung, aus der Säuren das Amid wieder abscheiden. Stärker erhitzt, entweicht bei 250—300° Ammoniak und nun scheiden Säuren Phenol und schweflige Säure ab.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + 3KHO = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O + NH_3 + K_2SO_3 + H_2O.$$

Sulfochlorbenzolamid verhält sich ähnlich, aber es bildet sich nicht dabei, wie erwartet wurde, Monochlorphenol, sondern Salzsäure scheidet aus der wässrigen Lösung des Reactionsproducts einen braunen harzigen Stoff ab, aus welchem Aether eine in grossen breiten Krystallen anschiessende Substanz auszieht.

Sulfobenzolchlorür (3 Mol.) und Cyankalium (4 Mol.) in alkoholischer Lösung geben bei Zusatz von Wasser ein braunes Harz, welches Kalilauge theilweise löst und Phenylbisulfür $(C_6H_5)_2S_2$ hinterlässt. Dieses aus Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse, bei 61—62° schmelzende Nadeln.

Chlorbenzolschweflige Säure und Natriumamalgam zerlegen sich nach längerer Berührung in benzolschweflige Säure und Chlornatrium. Nebenbei bildet sich ein wenig süsslich riechendes Oel, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Weingeist, nach und nach krystallinisch erstarrt.

LXVIII.

Ueber die quantitative Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn.

Von

Heinrich Struve.

(A. d. Bullet. de l'acad. des sc. de St. Pétersbourg t. **13**.)

Im Januar dieses Jahres theilte ich der kaukasischen medicinischen Gesellschaft eine Notiz über eine von mir bei verschiedenen Gelegenheiten benutzte quantitative Bestimmung des Jods mit, die ich seitdem weiter verfolgt habe, so dass ich von der Anwendbarkeit derselben überzeugt bin. Dieses noch zumal im Vergleich der Leichtigkeit, mit der nach dieser Methode kleine Mengen, ja selbst Spuren von Jod nicht allein nachgewiesen, sondern auch gleich quantitativ bestimmt werden können, mit den Methoden, die bisher in Anwendung waren. Um uns hiervon zu überzeugen, haben wir nur nöthig, in der analytischen Chemie von Fresenius nachzuschlagen, das dort an verschiedenen Stellen über die Bestimmung von Jod Angeführte zusammenzufassen und kommen zum Schluss, dass eine jede quantitative Bestimmung des Jod bei Gegenwart von anderen Körpern zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie gehört. Dabei ist dieses schliesslich nur erreichbar mit einem grossen Zeitaufwande und unter Beobachtung vieler Vorsichtsmassregeln.

Noch grössere Schwierigkeiten treten ein, wenn es sich um die Bestimmung von Jod in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten handelt, so zumal im Harn*). Die Methode, die bis jetzt in diesen Fällen gebraucht ward, beruht darauf, dass aus einer selbst ziemlich verdünnten Lösung eines Jodmetalls mit Schwefelsäure, alles Jod abgeschieden wird und übergeht. Im Destillat wird es dann mit einer Palladiumlösung titrirt. Diese Methode, so genaue Resultate mit der-

*) Neubauer und Vogel, Anleitung zur Analyse des Harns, p. 120.

selben auch erzielt werden können, erfordert viel Zeit und kann deswegen zu rasch auf einander folgenden Bestimmungen nicht benutzt werden.

Jetzt aber, wo das Jod sowohl im freien Zustande, als auch in Form verschiedener Salze, eine so überaus wichtige medicinische Anwendung findet, ist es von Wichtigkeit, nicht nur die Gegenwart desselben mit Leichtigkeit nachweisen zu können, sondern auch den Durchgang desselben durch die thierischen Körper zu verfolgen.

Zum qualitativen Nachweis des Jods besitzen wir ausgezeichnete Reactionen, nämlich die blaue Färbung der Stärke, oder die charakteristische Färbung des Aethers, Benzins und Schwefelkohlenstoffs. Zumal diese letzte Reaction ist in neuester Zeit vorzüglich in Anwendung gebracht, und auf diese Erscheinung stütze ich auch die hier auseinanderzusetzende Methode der quantitativen Bestimmung dieses Körpers.

Bereitet man sich eine Jodkaliumlösung von einem bestimmten Gehalt und setzt man zu bestimmten verschiedenen Quantitäten dieser Lösung gleiche Quantitäten von Schwefelkohlenstoff und darauf einige Tropfen Untersalpetersäure, oder auch nur rauchende Salpetersäure hinzu, so wird alles Jod in Freiheit gesetzt. Führt man diese Versuche in kleinen Glasflaschen mit gut schliessenden Glasstöpseln aus, so kann man nach dem Zusatz der Säure den Inhalt umschütteln, wodurch das in Freiheit gesetzte Jod vollständig vom Schwefelkohlenstoff aufgelöst wird und denselben mehr oder weniger intensiv färbt. Füllt man darauf das Fläschchen mit reinem Wasser an, so kann man bald darauf die überstehende saure Flüssigkeit mit einem kleinen Heber abziehen und durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser den Inhalt so auswaschen, dass man schliesslich im Fläschchen unter einer Schicht reinen Wassers gleiche Quantitäten Schwefelkohlenstoff hat, die von verschiedenen, aber bestimmten Jodquantitäten gefärbt sind.

Zur Darstellung solcher verschiedenen Färbungen benutzte ich eine Jodkaliumlösung von 1 Grm. Jodkalium in 1000 C.C. Grm. Wasser, folglich waren in 1 C.C. dieser Lösung

0,001 Jodkalium oder 0,00076 Jod enthalten; ferner war die Bürette derartig, dass 21 Tropfen derselben 1 C.C. entsprachen. Vom Schwefelkohlenstoff wurden zu einem jeden Versuch 5 C.C. angewendet. Unter Beobachtung dieser Verhältnisse wurde folgende Reihe von Normal-Färbungen dargestellt, nämlich:

Anzahl der Tropfen der Normallösung	Jodkalium	Jod
1	0,000048	0,000036
2	0,000096	0,000072
3	0,000144	0,000108
4	0,000192	0,000144
6	0,000288	0,000216
8	0,000384	0,000288
10	0,000480	0,000360
12	0,000576	0,000432
14	0,000672	0,000504
18	0,000864	0,000648
21	0,001000	0,000756
30	0,001440	0,001080

Beim Zusammenhalt dieser so bereiteten Normal-Färbungen kann man in ausgezeichneter Weise die Farbennüancen unterscheiden und wird in der Anordnung der Farben gewiss keinen Fehler begehen. Natürlich sind zum weiteren Gebrauch dieser Lösungen noch mehrere Bemerkungen nicht zu übersehen. So füllte ich die ausgewaschenen Normallösungen des sicheren Vergleiches wegen in kleine Glasröhren von reinem weissen Glase von gleicher Stärke, die eine Länge von 15 Cm. bei 8 Mm. innerem Durchmesser hatten. Diese Röhren wurden später zugeschmolzen, so dass sich in denselben der gefärbte Schwefelkohlenstoff unter einer kleinen Schicht von Wasser befindet. In solchen Röhren halten sich die Farben des Schwefelkohlenstoffs sehr lange ohne merkliche Veränderungen, nur muss man Sorge getragen haben, dass die Röhren sehr sorgfältig gereinigt waren, zumal nicht organische Substanzen enthalten, durch deren Gegenwart in kurzer Zeit Schwächungen der Färbun-

gen hervorgerufen werden. Ferner muss man diese gefüllten Röhren vor grellem Licht und noch mehr vor den directen Sonnenstrahlen schützen, da diese Veränderungen der Färbungen hervorrufen. Hieraus folgt: dass es am besten, richtigsten ist, wenn man diese Röhren an einem dunklen kühlen Orte aufbewahrt, wo man sicher vor Umänderungen der Färbungen sein kann.

Solche so hergestellte Normal-Färbungen von Schwefelkohlenstoff benutzte ich zur quantitativen Bestimmung von Jod in verschiedenen Mineralquellen des Kaukasus, vorzüglich aber in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, wobei ich den qualitativen Nachweis des Vorkommens von Jod immer gleich mit der quantitativen Bestimmung verband und erreichte dieses durch eine einfache Vergleichung einer erhaltenen Färbung von 5 C.C. Schwefelkohlenstoff oder eines Vielfachen desselben mit den Normallösungen. Um diesen Vergleich sicher ausführen zu können, muss man auch bei jedem einzelnen Versuch den gefärbten Schwefelkohlenstoff in eine Glasröhre von oben angegebenen Dimensionen hineinfüllen; natürlich ist hier ein Zuschmelzen der Röhre nicht erforderlich.

In welcher Weise man die Stellung der durch den Versuch erhaltenen Färbung des Schwefelkohlenstoffs in der Reihe der Normal-Scala feststellt und somit den Jodgehalt bestimmt, das hängt von den einzelnen Persönlichkeiten ab. Es lassen sich hierfür keine bestimmten Regeln festsetzen, nur kann ich anführen, dass ich den Vergleich auf einer weissen Unterlage von Papier bei auffallendem Lichte ausführte.

Unter Anwendung dieser Methode sind 2 Reihen von Jodbestimmungen im Harn ausgeführt worden, in welchen wir den besten Beleg für die Anwendbarkeit dieser Methode finden. Zuerst müssen wir aber über die Ausführung des Versuchs bei Untersuchungen von Harn einige erklärende Worte geben.

Wie angeführt, beruht die in Vorschlag gebrachte Methode auf der Erscheinung, dass aus einem jeden Jodmetall, das im Harn aufgelöst ist, durch Untersalpetersäure das Jod ausgeschieden und von hinzugesetztem Schwefelkohlenstoff

durch Umschütteln aus dem Harne vollständig abgeschieden wird. Bei Ausführung dieses Versuchs ist besonders auf zwei Umstände aufmerksam zu machen, nämlich:

1) Beim Zusatz der Untersalpetersäure zum zu prüfenden Harn darf keine Gasentwicklung, kein Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure stattfinden.

2) Nach dem Zusatz der Säure und nach dem Umschütteln muss sich der Schwefelkohlenstoff als eine klare zusammenhängende Flüssigkeit abscheiden.

Starke Gasentwicklungen können bei diesen Bestimmungen vorzüglich durch einen grösseren Gehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit an kohlensauren Salzen veranlasst werden, die deswegen vorher entfernt werden müssen. In dieser Absicht setzt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem sie bis zum Kochen erhitzt worden ist, eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum, wodurch kohlensaurer Kalk oder Baryt niedergeschlagen werden. Nach dem Erkalten hat man dann die Flüssigkeit zu filtriren und die Bestimmung des Jods vorzunehmen. Noch einfacher als dieser Weg zur Entfernung der Kohlensäure ist, wenn man die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen einer concentrirten Salmiaklösung versetzt und darauf die Lösung so lange kocht, bis aller Geruch nach Ammoniak entwichen ist. Dieser zweiten Art gebe ich den Vorzug und habe sie fast auch immer benutzt.

In Bezug des zweiten Punktes ist zu erwähnen, dass es sich nur zu leicht bei Lösungen organischer Substanzen ereignet, dass sich der Schwefelkohlenstoff nach dem Umschütteln nicht als eine zusammenhängende Masse am Boden des Fläschchens ansammelt, sondern in einer unzähligen Masse kleiner, nicht zusammenhängender Tropfen, von welchen viele selbst auf der Oberfläche der Lösung schwimmen. Ist diese Erscheinung eingetreten, so kann man das Fläschchen mit dem Inhalte, so lange man will, stehen lassen, eine Wiedervereinigung der einzelnen Tropfen findet nicht statt, selbst auch dann nicht, wenn man den Inhalt des Fläschchens mit einer grösseren Quantität Wasser versetzt, umschüttelt und der Ruhe überlässt.

Ist zum Versuch 1 C.C. Harn hinreichend, so tritt nur in sehr seltenen Fällen diese Erscheinung ein, doch wenn man 10 C.C., oder noch mehr Harn anwenden muss, fast regelmässig; sie kann aber mit Leichtigkeit umgangen werden, wie wir aus dem Folgenden, wo die Ausführung des Versuchs beschrieben werden soll, kennen lernen.

In ein birnförmiges Fläschchen von 50 C.C. Inhalt mit gut schliessendem Glasstöpsel giesst man 20 C.C. Wasser, darauf 1 C.C. des zu untersuchenden Harns und nun 5 C.C. Schwefelkohlenstoff. Der Inhalt wird leicht umgeschüttelt und darauf aus einer kleinen Pipette einige Tropfen rauchender Salpetersäure in das Fläschchen gegossen, das gleich darauf geschlossen wird. Schüttelt man nun das Fläschchen, wobei man mit einem Finger den Glasstöpsel festdrücken muss, damit er nicht durch die Erwärmung und Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs herausgeschleudert wird, und überlässt es dann der Ruhe, so sammelt sich der Schwefelkohlenstoff rasch am Boden an. Man lüftet vorsichtig den Stöpsel, füllt das Fläschchen voll mit Wasser — je kälter das Wasser ist, desto besser, wie es überhaupt gut ist, diese Bestimmungen bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen — schüttelt es um, lässt es absetzen und zieht mit einem kleinen Heber das Wasser ab. So wäscht man den Schwefelkohlenstoff 2 oder 3 Mal mit Wasser aus, und der Versuch ist dann so weit gediehen, dass man des Vergleichs wegen den gefärbten Schwefelkohlenstoff in die vorbereitete kleine Glasröhre übergiessen kann.

Muss man aber zum Versuch eine grössere Quantität Harn verwenden, wie z. B. 10 oder 100 C.C., so muss man zuerst die abgemessene Quantität des Harns entweder in einem kleinen Glaskolben, oder in einer Schale im Wasserbade unter Zusatz von Aetzkali fast bis zum Trocknen abdampfen, dann zum Rückstand, der eine dunkelbraune Farbe hat, eine concentrirte Salmiaklösung hinzufügen und nun wieder so lange abdampfen, bis die Flüssigkeit neutral reagirt und nicht mehr nach Ammoniak riecht. Ist dieses erfolgt, so giesst man die erkaltete Flüssigkeit ins Fläsch-

chen und führt, wie oben angegeben, die Abscheidung und Bestimmung des Jods aus.

Sollte es sich aber ereignen, dass nach diesen so eben auseinandergesetzten Operationen sich doch der Schwefelkohlenstoff nicht als zusammenhängende Masse abscheidet, was mir bei vielfältigen Versuchen mit Harn nie vorgekommen ist, so hat man nur nöthig, das bestimmte Volum Harn nach Zusatz einer Kalilösung im Wasserbade zur Trockne abzudampfen, zu verkohlen, den Rückstand mit Wasser auszulaugen und die klare Lösung nach einem Kochen unter Zusatz von Salmiak, um die Lösung neutral zu machen, wie angegeben, zu prüfen.

Jetzt können wir zu den Versuchen übergehen.

Erste Versuchsreihe.

Am 24. Januar um 11 Uhr Morgens nahm A, ein Mann von gesunder körperlicher Constitution, der ein sehr regelmässiges Leben führt, 0,7 Grm. = 11,27 Gran Jodkalium, die in 25 C.C. Wasser gelöst waren, ein; von nun an wurde der Harn gesammelt, gewogen und auf seinen Jodgehalt untersucht. Der Harn hatte immer eine rein weingelbe Farbe und eine saure Reaction. In folgender Tabelle sind die gewonnenen Resultate übersichtlich zusammengestellt.

Zeit, wann der Harn gelassen war	Quantität des Harns in C.C.	Quantität des Harns zum Versuche in C.C.	Gefundene Quantität von Jodkalium		
			Im Versuch	In der ganzen Quantität Harn	
				In Grm.	In Granen
24. Jan. 4h N.	509	1	0,00028	0,1425	2,2938
— „ 10 N.	257	1	0,00028	0,0720	1,1589
25. „ 6 M.	537	1	0,00014	0,0752	1,2104
— „ 12 V.	431	2	0,00014	0,0302	0,4861
— „ 2½ N.	194	10	0,00028	0,0054	0,0869
— „ 7 N.	350	10	0,00028	0,0098	0,1577
— „ 10 N.	294	10	0,00014	0,0041	0,0659
26. „ 7 V.	574	10	0,00014	0,0080	0,1288
— „ 11 V.	397	10	0,00014	0,0056	0,0901
— „ 2 N.	390	20	0,00007	0,0014	0,0225
— „ 10 N.	567	20	0,000048	0,0013	0,0209
27. „ 7 V.	617	20	0,000024	0,0007	0,0113
In 92 Stunden .	5117	—	—	0,3562	5,7333

Zweite Versuchsreihe.

Am 6. Juni 2 Uhr Nachmittags nahm dieselbe Person A 0,5 Grm. = 8,048 Gran Jodkalium in 25 C.C. Wasser gelöst ein und darauf am 7. Juni um 2 Uhr Nachmittags wieder ebensoviel. Somit hatte A im Ganzen 1 Grm. = 16,096 Gran Jodkalium eingenommen, und durch den Harn wurden bis zum 11. Juni folgende Quantitäten von Jodkalium wieder ausgeschieden.

Zeit, wann der Harn gelassen war	Quantität des Harns in C.C.	Quantität des Harns zum Versuche in C.C.	Gefundene Quantität von Jodkalium		
			Im Versuch	In der ganzen Quantität Harn	
				In Grm.	In Granen
6. Juni 5h N.	185	1	0,000672	0,1243	2,0006
— „ 9 N.	457	1	0,000192	0,0877	1,4116
7. „ 6 V.	560	1	0,000144	0,0806	1,2973
— „ 10 V.	195	10	0,000576	0,0112	0,1803
— „ 2 N.	140	10	0,000576	0,0081	0,1304
— „ 6 N.	200	1	0,000672	0,1344	2,1631
— „ 9 N.	262	1	0,000576	0,1509	2,4288
8. „ 6 V.	670	1	0,000192	0,0128	0,2060
— „ 7 N.	630	10	0,000384	0,0242	0,3896
9. „ 6 V.	420	10	0,000288	0,0121	0,1948
— „ 2 N.	397	10	0,000096	0,0038	0,0608
— „ 10 N.	275	20	0,000096	0,0013	0,0209
10 „ 9 V.	440	20	0,000048	0,0011	0,0176
— „ 3 N.	210	20	0,000024	0,0003	0,0048
— „ 6 N.	310	100	Spur	Spur	Spur
In 97 Stunden .	5351	—	—	0,6528	10,5066

Bei dieser zweiten Reihe muss noch hervorgehoben werden, dass A in der Nacht vom 8. auf den 9. Juni plötzlich von einem Fieberanfall ergriffen wurde, und dass der erste Harn, den A am 9. Juni 6 Uhr Morgens liess, nicht wie die früheren und alle späteren Portionen eine saure Reaction zeigte, sondern durchaus neutral war. Dieser Harn ging überaus heiss ab, zeigte nach einigem Stehen eine starke Wolke und muss somit als ein kritischer Harn im Fieberanfall angesehen werden. Nach dieser Harnabsonderung fühlte sich A sogleich viel wohler.

Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde auch zu drei

verschiedenen Malen der Speichel auf den Gehalt an Jodkalium untersucht und zwar in folgender Weise.

Am 7. Juni 10 Uhr Vormittags spülte sich A den Mund in drei auf einander folgenden Operationen durch einfaches Gurgeln mit 100 C.C. Wasser. Diese Flüssigkeit wurde unter Zusatz einiger Tropfen Kali im Wasserbade eingedampft, der Rückstand verkohlt, mit Wasser aufgenommen und in dieser Lösung der Jodkaliumgehalt zu 0,000288 bestimmt.

Am 9. Juni 6 Uhr Vormittags wurde ebenso der Speichel geprüft und in demselben 0,000192 Jodkalium gefunden. Am 10. Juni 6 Uhr Nachmittags konnten im Speichel keine Spuren von Jod mehr nachgewiesen werden, während der Harn noch welche zeigte. Um sich weiterhin überhaupt von der Abwesenheit des Jods zu überzeugen, so wurde am 11. Juni noch einmal der Harn und Speichel untersucht, doch vergebens.

Noch muss hier angeführt werden, dass während der zweiten Reihe auch der Schweiss auf einen Gehalt an Jodkalium geprüft wurde, doch mit negativem Resultat. Diese Versuche wären aber zu wiederholen.

Die in beiden Versuchsreihen niedergelegten quantitativen Bestimmungen berechtigen uns zu folgenden allgemeinen Schlussfolgerungen:

1) Von dem eingenommenen Quantum Jodkalium wird nur ein Theil resorbirt und später durch die Harnwege wieder ausgeschieden.

2) Von 100 Th. Jodkalium werden ungefähr nur 65 Th. resorbirt.

3) Die Resorption und Ausscheidung des Jodkaliums aus dem Körper ist in 92—97 Stunden beendigt.

4) In gleichen Zeiten werden gleiche Quantitäten von Jodkalium durch den Harn ausgeschieden, nämlich:

Versuch 1:

in 19 Stunden 1302 C.C. Harn mit 0,2897 Jodkalium.

Versuch 2:

in 16 Stunden 1202 C.C. Harn mit 0,2926 Jodkalium.

in 15 Stunden 1132 C.C. Harn mit 0,2981 Jodkalium.

Tiflis, 2. August 1868.

LXIX.

Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze.

Von

Franz Ullik,

Assistenten an der technischen Hochschule in Graz.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mai 1867.)

Als Material zu den Untersuchungen wurde Gelbbleierz von Bleiberg in Kärnthen benutzt und aus diesem das gewöhnliche Ammonsalz als Ausgangspunkt für anderweitige Verbindungen dargestellt. Die Zersetzung des Minerals wurde mittelst Salzsäure bewerkstelligt.

Die Vortheile dieser Methode bestehen darin, dass sie, weil käufliche, rohe Salzsäure zu Verwendung kommt, am wenigsten kostspielig ist, in verhältnissmässig kürzester Zeit zu einem reinen Präparate führt und gestattet, ziemlich grosse Mengen des Materials auf einmal in Arbeit zu nehmen. Um reines Ammonsalz zu gewinnen, wurde auf folgende Weise verfahren:

Das Gelbbleierz, welches sehr viel Gangart (vorwiegend aus kohlensaurem Kalk bestehend) enthielt, wurde zunächst mit sehr stark verdünnter Salzsäure behandelt, um den grössten Theil des Kalks wegzuschaffen, der Rückstand sodann mit einem grossen Ueberschuss von roher Salzsäure gekocht. Dabei bildet sich Chlorblei und die Molybdänsäure löst sich in der Salzsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf, indem eine theilweise Reduction eintritt. Die erhaltene blaue Lösung wurde abgegossen, durch Abdampfen concentrirt, wobei das noch gelöste Chlorblei grösstentheils herauskrystallisirte, von letzterem durch Abgiessen getrennt, zur möglichst vollständigen Entfernung des Bleis mit etwas Schwefelsäure versetzt, und durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde eingedampft und, sobald es dickflüssig zu werden begann, Salpetersäure bis zur Entfärbung hinzugefügt, um die Oxydation der blauen Verbindung zu bewirken, zu welchem Zwecke eine, verhältnissmässig sehr geringe Menge der letz-

teren Säure ausreicht. Dann wurde die Masse vollständig zur Trockne gebracht, die so gewonnene rohe Molybdänsäure mit roher Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss behandelt, die Lösung von dem geringen, grösstentheils aus Eisenoxyd und Thonerde bestehenden Rückstand abfiltrirt. Diese Lösung ist gewöhnlich noch etwas blau gefärbt. Versetzt man sie mit sehr wenig Schwefelammonium und lässt sie einige Zeit stehen, so entfärbt sie sich unter Abscheidung eines braunen Niederschlags. Dampft man sie nun bis zur Krystallisation ein, so resultirt beim Erkalten das gewöhnliche Ammonsalz, welches durch ein- höchstens zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen rein und fast vollständig frei von Phosphorsäure erhalten wird. Aus der Mutterlauge lässt sich durch abermaliges Abdampfen und Umkrystallisiren noch eine ansehnliche Menge reinen Salzes gewinnen. Es ist nicht immer nöthig, die Lösung des Salzes vollständig zu entfärben, da eine geringe blaue Färbung beim Abdampfen von selbst verschwindet und auf die Reinheit des Salzes keinen nachtheiligen Einfluss ausübt. Dass das Salz so schnell fast vollständig phosphorsäurefrei erhalten werden kann, mag seinen Grund darin haben, dass in der Gangart des Erzes als Begleiterin des kohlensauren Kalks, kohlensaure Magnesia vorkommt, wodurch Magnesia in die Lösung der Molybdänsäure gelangt, und bei Behandlung der rohen Säure mit Ammoniakflüssigkeit, phosphorsaure Ammonmagnesia gebildet wird, die im Rückstande bleibt. Dass Magnesia in der Lösung des rohen molybdänsauren Ammons enthalten war, zeigte sich bei der Verarbeitung der letzten Mutterlaugen, indem bei dem Auskrystallisiren der letzten Antheile des Ammonsalzes, eine geringe Menge von Krystallen auftrat, die in Form und Eigenschaften sich auffallend von den Krystallen jenes Salzes unterschieden. Sie zeigten sich zusammengesetzt aus Magnesia, Ammon, Molybdänsäure und Schwefelsäure.

Die reine Säure wurde aus dem Ammonsalz dadurch erhalten, dass das zerriebene Salz, in Portionen von 8 bis 10 Grm. in flachen Porcellanschalen zu einer dünnen Schicht ausgebreitet, mehrere Stunden lang, unter häufigem Umrühren erhitzt wurde, bei einer Temperatur, welche Rothglüh-

hitze nicht erreichte. Nur so gelingt es, eine so hell als möglich gefärbte Säure darzustellen. Erhitzt man zu kurze Zeit, so ist das Product, da anfangs eine partielle Reduction eintritt, mehr oder weniger dunkel graugrün gefärbt. Blendend weiss ist die reine Säure nicht, sondern zeigt, auch bei der sorgfältigsten Bereitung, immer einen Stich ins Gelbgrüne oder Graugrüne.

Es lassen sich für die bisher von anderen und mir dargestellten Salze der Molybdänsäure nachstehende Typen aufstellen:

$$MO,MoO_3 + nHO$$ *)
$$MO,2MoO_3$$
$$3MO,7MoO_3 + nHO$$
$$MO,3MoO_3 + nHO$$
$$MO,4MoO_3 + nHO$$
$$MO,8MoO_3 + nHO.$$

Ich bemerke, dass ich mich hiebei, wie in der Folge bei Anführung des Thatsächlichen über die einzelnen Verbindungen, der Aequivalentenformeln **) bediene.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,MoO_3 + nHO$.

Das Ammonsalz, NH_4O,MoO_3, wurde von Svanberg und Struve dargestellt. Es ist wenig beständig, verliert bei längerem Liegen Ammon und hinterlässt dann beim Auflösen in Wasser ein säurereicheres Salz als schwer lösliches weisses Pulver.

Das Kalisalz, KO,MoO_3. Svanberg und Struve erhielten dieses Salz durch Eintragen vor dreifachsaurem Salz in eine Lösung von Aetzkali in starkem Weingeist, und Krystallisirenlassen der ausgeschiedenen öligen Masse über Schwefelsäure.

Ich stellte das Salz dar, indem ich Molybdänsäure und kohlensaures Kali zu gleichen Aequivalenten zusammenschmolz, die geschmolzene Masse in heissem Wasser löste, nach dem Erkalten die Lösung von dem dabei ausgeschiede-

---

*) M = Metall.

**) Mo = 46, O = 8.

nen sauren Salz trennte, und über Schwefelsäure verdunsten liess. Dieses saure Salz habe ich nicht näher untersucht.

Die Krystalle des neutralen Salzes sind gewöhnlich mikroskopisch klein; mitunter erhielt ich grössere, mit freiem Auge deutlich erkennbare. Sie wurden durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge befreit. Ich kann die Angaben von Svanberg und Struve *) über die Eigenschaften des Salzes bestätigen. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich, schmilzt erst bei sehr starker Rothglühhitze, und das geschmolzene Salz erstarrt beim Abkühlen zu einer kaum merkbar krystallinischen Masse, die nach dem vollständigen Erkalten in ein feines weisses Pulver zerfällt. Es ist dies dieselbe Erscheinung, wie sie das geschmolzene zweifachchromsaure Kali zeigt, und welche Mitscherlich durch die nach verschiedenen Richtungen hin ungleiche Zusammenziehung der Krystalle erklärt.

Svanberg und Struve nahmen $^1/_2$ Aeq. Wasser in dem Salze an. Es dürfte jedoch entschieden als wasserfrei anzunehmen sein, da ich eine so geringe Menge Wasser darin fand, dass dasselbe jedenfalls als mechanisch eingeschlossenes zu betrachten ist.

Die höchste darin gefundene Menge entspricht blos $^1/_4$ Aeq.

Die Kalibestimmung **) gab im Mittel 40,096 p.C.

Die Formel KO,MoO_3 verlangt 40,222 p.C. Kali.

---

*) Dies. Journ. **44**, 265.

**) Bezüglich der Analyse der molybdänsauren Salze und der Bestimmung der Molybdänsäure will ich bemerken, dass, wie bekannt, die Bestimmungsmethoden dieser Säure unzuverlässig sind. Ich habe vergebens gesucht, eine genaue Methode aufzufinden; deshalb zog ich es vor, in den Salzen bloss alle anderen Bestandtheile, ausser der Molybdänsäure, mit grösster Sorgfalt zu bestimmen. Was speciell die Alkalisalze anbelangt, so wurde bei denselben die Abscheidung der Molybdänsäure in folgender Weise vorgenommen: Das Salz wurde, nachdem durch mässiges Glühen der Wassergehalt bestimmt war, mit Hülfe von Ammoniakflüssigkeit gelöst, was selbst bei den säurereichen Salzen ziemlich leicht geschieht, die Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, zum Sieden erhitzt, dann Schwefelammonium bis zum Vorwalten

Delafontaine *) giebt an, das Kalisalz, $KO,MoO_3 + 5HO$, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali erhalten zu haben, welches in grossen hexagonalen Prismen leicht krystallisirt und schon unter der Rothglühhitze schmilzt. Ich habe nie, trotzdem ich den Versuch sehr oft wiederholte, auf diese Weise ein derartiges Kalisalz erhalten, sondern immer jenes oben beschriebene, wasserfreie, in sehr kleinen Krystallen auftretende, das erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt. Das von Delafontaine dargestellte Salz ist kein Kalisalz, wie ich später zeigen werde, sondern ein Doppelsalz, welches Kali und Natron enthält. Ich habe dieses Doppelsalz auf verschiedene Weise dargestellt, und es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit jenem angeblichen Kalisalze Delafontaine's überein.

Das Natronsalz, $NaO,MoO_3 + 2HO$. Dieses, schon ziemlich lange bekannte Salz wurde wiederholt von mehreren Chemikern dargestellt. Svanberg und Struve beschreiben es als ein, in kleinen spitzen Rhomboëdern krystallisirendes Salz. Zenker und in neuester Zeit Delafontaine konnten es nicht in dieser Form erhalten, sondern immer in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Ich habe es auch nur in letzterer Form erhalten. Beim freiwilligen Verdampfen von Lösungen beträchtlicher Mengen dieses Salzes bekam ich grössere Krystalle, welche mit freiem Auge deutlich als

---

hinzugefügt, endlich nochmals Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss zugesetzt. Das entstandene Schwefelmolybdän wurde zuerst durch Decantation mit heissem Wasser, dem stets etwas Salzsäure hinzugefügt wurde, und schliesslich auf dem Filter vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun auf ein Minimum eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelmolybdän abscheidet, filtrirt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst, wobei immer noch ein brauner Rückstand blieb, filtrirt, und das Alkali dann nach bekannter Methode als schwefelsaures Salz bestimmt. Nur so ist es möglich, eine vollständige Abscheidung der Molybdänsäure zu erzielen. Das schwefelsaure Salz muss vollkommen weiss sein; ist die Trennung der Säure nicht vollständig erfolgt, so zeigt es eine gelbe oder bräunliche Färbung.

*) Dies. Journ. **95**, 138.

schiefe rhombische Tafeln erkennbar waren und ausgezeichneten Perlmutterglanz besassen. Es gleicht im Aeusseren ganz dem analog zusammengesetzten Wolframsäuresalz, $NaO,WoO_3 + 2HO$, und dürfte jedenfalls damit isomorph sein. Das letztere Salz zeigt dieselben rhombischen Tafeln als Krystallform und denselben ausgezeichneten Perlmutterglanz; nur scheint es leichter in grösseren Krystallen erhalten werden zu können, als das Molybdänsäuresalz.

Dieses entsteht nicht blos beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Molybdänsäure und kohlensaurem Natron, Auflösen der geschmolzenen Masse u. s. w. oder Auflösen der Säure in der Lösung einer entsprechenden Menge kohlensauren Natrons, sondern bildet sich aus jedem säurereicheren Salze, wenn man eine Lösung des letzteren mit kohlensaurem Natron bis zur Sättigung versetzt. Auch tritt es auf bei der, betreffenden Orts angeführten Bildung des Salzes $3NaO,7MoO_3 + 22HO$, aus säurereichen Salzen, wobei es nach jener Verbindung aus der Mutterlauge anschiesst.

Ein auf diese Weise gewonnenes Salz gab 14,81 p.C. Wasser und 25,81 p.C. Natron.

Die Formel $NaO,MoO_3 + 2HO$ verlangt 15,12 p.C. Wasser und 26,05 p.C. Natron.

Bei 100° getrocknet verliert es sämmtliches Wasser.

Das Magnesiasalz, $MgO,MoO_3 + 7HO$. Durch Kochen von *Magnesia alba* mit Molybdänsäure und Wasser, Filtriren und Abdampfen der Lösung, erhielt Struve *) ein Salz mit 5 Aeq. Wasser. Durch gleiche Behandlung der Molybdänsäure, jedoch freiwilliges Verdunsten der Lösung, erhielt ich ein Magnesiasalz, welches ganz analog der schwefelsauren Magnesia zusammengesetzt ist. Es krystallisirt in schönen, glasglänzenden, dünnen zu Drusen vereinigten Prismen, die sehr viel Aehnlichkeit haben mit dem kleinkrystallisirten Bittersalz. Es verwittert an der Luft ungemein leicht und lässt sich in verschlossenen Gefässen auch nicht lange Zeit unverändert aufbewahren; es beginnt darin nämlich bald feucht zu werden, und die Krystalle sinken zu einer unan-

*) Dies. Journ. 61, 453.

sehnlichen Masse zusammen. In kaltem und heissem Wasser ist es leicht löslich. Beim Glühen verliert es das Wasser, ohne zu schmelzen. Glüht man nicht zu stark, so löst sich das wasserfreie Salz, jedoch langsam, unter Freiwerden von Wärme in Wasser wieder auf.

Die Magnesia wurde in diesem Salze, sowie auch in allen anderen Magnesiasalzen der Molybdänsäure bestimmt durch directe Fällung aus der Lösung als phosphorsaure Ammonmagnesia.

Die Analyse gab:

	Ber.	Gef.
MgO	13,072	13,31
MoO_3	45,751	—
7HO	41,177	40,719

Ich hegte die Vermuthung, dass sich dieses Salz vielleicht analog der schwefelsauren Magnesia verhalten könnte, nämlich mit den entsprechenden Kali- und Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden im Stande sei. Die Versuche zeigten, dass die molybdänsaure Magnesia wirklich solche Doppelsalze liefern kann, welche deshalb interessant sind, weil sie auf Analogien zwischen Molybdänsäure und Schwefelsäure, noch mehr aber zwischen Molybdänsäure und Chromsäure hindeuten. Ich werde das nähere über diese Doppelsalze nach Abhandlung der einfachen Salze geben.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,2MoO_3$.

Das Natronsalz, $NaO,2MoO_3$. Svanberg und Struve*) erhielten beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Molybdänsäure in dem Aequivalentenverhältniss 1 : 2 eine, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die durch Zerdrücken unter Wasser in kleine Krystalle zerfiel. Sie berücksichtigten diese Krystalle nicht weiter, sondern lösten sie in heissem Wasser auf, und erhielten ziemlich schwierig ein zweifach saures Salz, das nach ihren Angaben 1 Aeq. Wasser enthält. Ich habe jene Krystalle untersucht und gefunden, das sie wasserfreies zweifach molybdänsaures Natron sind.

*) Dies. Journ. 44, 277.

Ich erhielt daraus im Mittel 18,242 p.C. Natron.

Die Formel $NaO,2MO_3$ verlangt 18,128 p.C. Natron.

Ich habe jedoch dieses Salz noch auf anderem Wege erhalten, welcher ein interessantes Verhalten der Molybdänsäure erkennen lässt. Diese verhält sich gegen schmelzendes salpetersaures Natron ähnlich, wie das Schwefelsäurehydrat gegen dasselbe Salz, insofern sie nämlich durch Austreiben der Hälfte der Salpetersäure zweifachsaures Salz bildet. Trägt man in schmelzendes salpetersaures Natron, welches nicht stärker erhitzt wird als eben zum Schmelzen ausreicht, Molybdänsäure ein (auf 1 Aeq. salpetersaures Natron 1 Aeq. Molybdänsäure), so wird nicht alle Salpetersäure ausgetrieben, sondern blos die Hälfte. Beim Erkalten bemerkt man in der erstarrenden Masse die Bildung kleiner nadelförmiger Krystalle, die nach dem Behandeln mit Wasser und Wegwaschen des unzersetzten Salpeters zurückbleiben. Diese Krystalle sind das zweifachsaure Salz, stellen kleine seidenglänzende Nadeln dar, sind wasserfrei, und lösen sich in kaltem sowohl als heissem Wasser nur schwierig und erst bei lang anhaltender Digestion auf. Bei schwacher Rothglühhitze schmelzen sie zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Dieses Salz gab 18,002 p.C. Natron.

Die Formel $NaO,2MoO_3$ verlangt 18,128 p.C. Natron.

Ganz gleich, wie gegen salpetersaures Natron, verhält sich die Molybdänsäure gegen salpetersaures Kali. Es bleibt ebenfalls die Hälfte des Salpeters unzerlegt, und nadelförmige Krystalle treten auf, die ohne Zweifel das Salz $KO,2MoO_3$ sind. Ich kann leider keine analytischen Daten darüber liefern, da es mir bisher nicht möglich war, das Salz rein zu erhalten, und zwar aus dem Grunde, weil es bei der zur Entfernung des unzersetzten Salpeters nothwendigen Behandlung mit Wasser so rasch unter Bildung von dreifachsaurem Salz zersetzt wird, dass eine Reindarstellung nicht gelingt.

Salze nach der allgemeinen Formel: $3MO,7MoO_3 + nHO$.

Hierher gehören mehrere, schon lange bekannte Salze, denen aber bisher eine ganz andere Zusammensetzung zuge-

schrieben wurde. Gestützt auf die Analogie der Molybdänsäure mit der Wolframsäure, für welche ich, nebenbei bemerkt, später noch mehrfache Belege liefern werde, und auf die Ergebnisse der Analysen, haben schon einige Forscher darauf hingewiesen, dass die Annahme obiger Formel für gewisse Salze der Molybdänsäure den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit besitze. So hat Lotz*) in seiner Untersuchung der wolframsauren Salze darauf aufmerksam gemacht, dass die für das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz und gewisse andere von Svanberg und Struve und Zenker dargestellte Alkalisalze der Molybdänsäure gefundene Zusammensetzung obiger Formel am nächsten komme. In neuester Zeit hat Delafontaine**) gezeigt, dass die Resultate der Analysen jener Salze am besten mit dieser für die gewöhnlichen wolframsauren Salze allgemein angenommenen Formel stimmen. Ich war deshalb darauf bedacht, zur Bekräftigung dieser Ansicht die Analysen bereits bekannter Salze dieser Gruppe durch weitere, mit grösster Sorgfalt angestellte zu vermehren, und wo möglich, neue Glieder der Reihe darzustellen.

Das Ammonsalz, $3NH_4O,7MoO_3 + 4HO$. Es ist dies das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz, welches man, und zwar stets von gleicher Zusammensetzung, erhält, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit freiwillig verdunsten lässt, oder bis zur Krystallisation eindampft. Svanberg und Struve gaben ihm die Formel:

$$2NH_4O,5MoO_3 + 3HO.$$

Ich muss bemerken, dass ich bei allen bisher bekannt gewordenen Analysen dieser Verbindung vergebens eine Ammonbestimmung suchte.

Die Analyse dieses Salzes gab in p.C.:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Molybdänsäure	81,380	81,113	81,258	81,439	81,331	81,304

	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel
Ammon	12,754	12,585	12,720	12,609	12,667

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 53 u. 59.

**) Dies. Journ. 95, 136.

Damit stimmt die Formel überein:

	Ber.	Gef.
$3NH_4O$	12,913	12,667
$7MoO_3$	81,126	81,304
4HO	5,961	—

Zur Bestimmung der Molybdänsäure in I, IV und V wurde das gepulverte Salz im Platintiegel mässig geglüht, so, dass eben der Boden des Tiegels zum schwachen Glühen kam. Obschon die Molybdänsäure bei Rothglühhitze flüchtig ist, hat man doch, beim Einhalten jener Temperatur nicht im mindesten die Gefahr eines Verlustes zu befürchten. Ich habe mich davon überzeugt durch wiederholte Versuche mit gewogenen Mengen reiner Molybdänsäure, die ich, sogar stundenlang in obiger Weise erhitzte, ohne den geringsten Gewichtsverlust wahrzunehmen. In II und III bestimmte ich die Säure durch Glühen des Salzes mit einer überschüssigen gewogenen Menge vollkommen reinen und unmittelbar vor dem Versuch nochmals schwach geglühten Bleioxyds. Der Glührückstand, weniger dem angewandten Bleioxyd, gab dann die Menge der Säure. Die analytischen Resultate, welche fast alle Chemiker, die das gewöhnliche Ammonsalz untersuchten, angeben, stimmen so ziemlich mit einander überein; nur eine Angabe macht davon eine Ausnahme. Dr. Maly *) nämlich hat ein unter ganz gleichen Umständen dargestelltes Salz analysirt nnd von den bisherigen ganz auffallend verschiedene Resultate erhalten, nach welchen er für dasselbe die Formel $NH_4O,4MoO_3 + 2HO$ aufstellte. Da ich im Verlaufe meiner Untersuchungen auf kein derartiges Salz stiess, und durch oft wiederholtes Auflösen von Molybdänsäure in Aetzammoniak und Krystallisirenlassen stets ein Salz von constanter obiger Zusammensetzung erhielt, fühlte ich mich veranlasst, jenes angebliche vierfachsaure Salz einer näheren Untersuchung zu unterziehen. Es war mir dies möglich, da in der Präparatensammlung des Laboratoriums des Herrn Prof. Gottlieb jenes von Dr. Maly bereitete Salz vorhanden ist. Ich fand zunächst, dass es, im Platinschälchen längere Zeit stark geglüht, sich nicht wie ein reines

*) Dies. Journ. 78, 326.

Ammonsalz der Molybdänsäure vollständig verflüchtigte, sondern, selbst nach dem stärksten andauernden Glühen, einen schmelzbaren deutlichen Rückstand hinterliess. Das Salz enthält nebst Ammon, Molybdänsäure und Wasser, noch Natron, und zwar letzteres zu 6,042 p.C.

Dieser Natrongehalt stammt jedenfalls von der zur Bereitung des Salzes verwendeten Molybdänsäure her, die ohne Zweifel mit Natronsalz verunreinigt war.

Das Natronsalz, $3NaO,7MoO_3 + 22HO$, wurde zuerst von Zenker *) dargestellt, durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Lösung von kohlensaurem Natron, und Versetzen mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Er stellte dafür die Formel:

$$4NaO,9MoO_3 + 28HO$$

auf. Delafontaine weist in seiner oben angeführten Abhandlung nach, dass die procentische Zusammensetzung des Salzes am besten der Formel $3NaO,7MoO_3 + 22HO$ entspricht, welcher auch meine Bestimmungen sich am meisten nähern. Delafontaine giebt an, durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung dieses Salzes, zwar grosse, aber fast völlig undurchsichtige Krystalle erhalten zu haben. Ich erhielt dies Salz immer in den schönsten Krystallen durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der zur Bildung des Salzes nöthigen Menge. Ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron schadet nicht. Die bei freiwilliger Verdunstung aus dieser Lösung sich bildenden Krystalle waren stets vollkommen durchsichtig und erreichten oft eine Länge von 2 Zoll. Das Salz kann auch auf andere Weise erhalten werden, nämlich durch Behandlung von 1 Aeq. des Salzes $NaO,3MoO_3 + 7HO$ mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron in wässriger Lösung.

Die Analyse desselben gab:

	Ber.	Gef.
$3NaO$	11,908	11,667
$7MoO_3$	62,740	—
$22HO$	25,352	25,098

*) Dies. Journ. 58, 486.

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	III.	IV.	Mittel
Natron	15,679	15,574	15,626

Die Formel $3NaO,7MoO_3$ verlangt 15,952 p.C. Natron.

Das krystallisirte Salz verwittert an der Luft, wobei es 8,96 p.C. = 8 Aeq. Wasser verliert.

Bei 100° getrocknet verliert es 24 p.C. Wasser, was 21 Aeq. entspricht.

Das letzte Aequivalent geht zwischen 120 und 130° fort.

Das Salz enthält kein durch Basen vertretbares Wasser. Behandelt man 1 Aeq. in wässriger Lösung mit 1, 2, 3 Aeq. kohlensaurem Natron, so wird eine entsprechende Menge in einfach saures Salz verwandelt, während der andere Theil unverändert aus der Lösung krystallisirt. Nimmt man auf 1 Aeq. des Salzes 4 Aeq. kohlensaures Natron, so wird es vollständig in einfachsaures Salz übergeführt.

Das Kalisalz, $3KO,7MoO_3 + 4HO$, wurde zuerst von Svanberg und Struve dargestellt, welche dafür die Formel $4KO,9MoO_3 + 6HO$ aufstellten. Delafontaine wies auf den Isomorphismus dieses Salzes mit dem gewöhnlichen Ammonsalze hin und zeigte, dass die Zusammensetzung besser der obigen Formel, als der von Svanberg und Struve angenommenen entspricht.

Das Magnesiasalz, $3MgO,7MoO_3 + 20HO$. Diese Verbindung war bisher nicht bekannt. Ich erhielt sie durch freiwilliges Verdampfen einer Lösung des Salzes $MgO,MoO_3 + 7HO$, welche mit der entsprechenden Menge Salpetersäure, nämlich auf 7 Aeq. des letzteren Salzes 4 Aeq. Salpetersäurehydrat, versetzt war. Es krystallisirt in kleinen, deutlichen Krystallen, welche dicktafelförmige schiefe Prismen sind, die sich gern um ein Centrum zu Drusen vereinigen. Es ist durchsichtig, glasglänzend, in kaltem Wasser ziemlich leicht, noch leichter in heissem löslich, luftbeständig. Beim Erhitzen bis zur Rothglühhitze verliert es alles Wasser, ohne dass Molybdänsäure sich verflüchtigt. Das entwässerte Salz löst sich, wenn man es zuerst mit Aetzammoniak in der Wärme behandelt und dann Salzsäure hinzufügt, vollständig auf.

Die Analyse gab:

	Ber.	Gef.
3MgO	8,220	8,455
$7MoO_3$	67,123	—
20HO	24,657	24,593

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,3MoO_3 + nHO$.

Diese interessante, wohl charakterisirte Gruppe von molybdänsauren Salzen zeichnet sich dadurch aus, dass alle Glieder derselben, so wie sie sich aus ihren Lösungen abscheiden, abgesehen von der Farbe, ein gleiches äusseres Aussehen besitzen. Sie treten nämlich sämmtlich in blumenkohlartigen Massen auf, welche aus lauter zusammenhängenden Warzen von verschiedener Grösse gebildet sind. Unter der Loupe erkennt man deutlich eine radialfasrige Structur dieser Warzen, welche, wie die mikroskopische Beobachtung lehrt, durch die centrale Anordnung zahlreicher äusserst feiner nadelförmiger Krystalle entstanden ist. Die Massen zeigen einen Seidenglanz.

Aus verdünnten Lösungen setzen sich diese Salze gewöhnlich als voluminöse, flockige Niederschläge ab, die aus einer verfilzten Masse von wirr durcheinanderliegenden, nadelförmigen Krystallen bestehen. Die Salze dieser Gruppe haben ferner die allgemeine Eigenschaft, dass sie in kaltem Wasser sehr schwer, dagegen ungemein leicht in heissem Wasser löslich sind.

Es giebt eine allgemeine Methode für die Darstellung der hierher gehörigen Salze. Sie bilden sich nämlich immer, wenn man die kohlensauren Salze der betreffenden Basen mit Wasser und so viel Molybdänsäure kocht, dass von der letzteren eine ziemliche Menge ungelöst bleibt, filtrirt, und der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das geeignetste Verhältniss ist, auf 1 Aeq. Basis im kohlensauren Salz, ungefähr 4 Aeq. Molybdänsäure. Diese Lösungen enthalten eigentlich anders zusammengesetzte Salze, durch deren Zersetzung beim freiwilligen Verdampfen erst die dreifachsauren Salze entstehen. Ich erwähne dies hier nur flüchtig, und werde das Nähere darüber bei den vierfachsauren Salzen anführen.

Die dreifachsauren Salze entstehen auch, wenn man zur Lösung der anderen säureärmeren molybdänsauren Salze

irgend eine Säure hinzusetzt, wenn letztere nicht in grosser Menge angewendet wird. In fast allen Lehrbüchern findet sich die Angabe, dass in den Lösungen der molybdänsauren Salze durch Zusatz einer Säure Niederschläge von Molybdänsäure entstehen, die sich im Ueberschuss der angewandten Säure wieder auflösen. Nach meinen Erfahrungen sind diese Niederschläge niemals Molybdänsäure, sondern immer säurereichere Salze, und zwar in vielen Fällen die der hier zu betrachtenden Gruppe.

Bisher waren von diesen Salzen das Natron-, Kali- und Ammonsalz bekannt; es gelang mir, die Reihe durch einige Glieder zu erweitern.

Das Natronsalz, $NaO,3MoO_3 + 7HO$. Svanberg und Struve*) stellten es zuerst dar, indem sie zu einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurer Natronlösung, Salzsäure tropfenweise hinzusetzten, so lange, als sich der jedesmal gebildete Niederschlag beim Umschütteln wieder auflöste. Es schied sich dann das Salz in Form eines voluminösen Niederschlags ab, der aus lauter äusserst feinen nadelförmigen Krystallen bestand. Dies ist nicht die einzige Entstehungsweise dieser Verbindung, und ich kann deren mehrere angeben. Am besten erhielt ich dieselbe durch Behandlung der Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte, und zwar so, dass ich beide Substanzen in dem Verhältniss von 1 Aeq. kohlensaurem Natron auf etwas mehr als 3 Aeq. Molybdänsäure anwendete. Unter lebhaftem Aufbrausen entweicht die Kohlensäure und ein Theil der Molybdänsäure bleibt ungelöst. Nach dem Filtriren scheidet sich das Salz bei dem freiwilligen Verdampfen in der oben beschriebenen Form ab. Die Molybdänsäure muss sehr rein und eine solche sein, bei deren Darstellung keine starke Hitze angewendet wurde. Das Salz entsteht ferner, wenn man Molybdänsäure in eine kochende Lösung entweder von kohlensaurem Natron oder des Salzes $3NaO,7MoO_3 + 22HO$ so lange einträgt, als sie sich noch löst, filtrirt und freiwillig verdampfen lässt. Auch erhält man dieselbe Verbindung,

---

*) Dies. Journ. **44**, 278.

wenn man zur Lösung des Salzes, $3NaO,7MoO_3 + 22HO$, Essigsäure in ziemlichem Ueberschuss zusetzt und die Lösung sich selbst überlässt. Endlich entsteht das dreifachsaure Salz auch aus dem achtfachsauren, wenn man zu dessen Lösung, auf 1 Aeq. desselben, 1 oder 2 Aeq. kohlensaures Natron zusetzt, beim freiwilligen Verdampfen.

Das durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte dargestellte Salz gab bei der Analyse:

	Ber.	Gef.
NaO	10,197	10,108
$3MoO_3$	69,080	—
7HO	20,723	20,389

Die Analyse des aus dem Salze, $3NaO,7MoO_3 + 22HO$, mittelst Essigsäure erhaltenen, gab:

	I.	II.	Mittel
Natron . .	10,288	10,322	10,305
Wasser . .	20,953	20,302	20,627

was mit obiger Formel übereinstimmt.

Bei 100° verlor es nahe 17,06 p.C. Wasser.

Bei 120° hält das Salz noch 1 Aeq. Wasser zurück.

Im Mittel verlor es bei 120° 17,425 p.C. Wasser, welches 6 Aeq. entspricht.

Dieses Natronsalz scheint, wie überhaupt alle Salze dieser Gruppe, zu den constantesten Verbindungen der Molybdänsäure mit Basen zu gehören.

Es zeichnet sich durch ein interessantes Verhalten aus. Schon die Löslichkeitsverhältnisse sind sehr eigenthümlich. Während es in kaltem Wasser schwer löslich ist, löst es sich in heissem Wasser ungemein leicht und in grosser Menge auf. Annähernde Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100°, führten zu nachstehenden Ergebnissen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das Salz in solcher Menge mit Wasser bei der betreffenden Temperatur behandelt wurde, dass eine gesättigte Lösung entstand und noch ein grosser Theil des Salzes ungelöst blieb. Eine gewogene Menge der gesättigten Lösung wurde abgedampft und durch Glühen des Rückstan-

des die Menge des darin enthaltenen wasserfreien Salzes bestimmt.

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 3,878 Th. Salz auf 100 Th. Wasser.

Während bei 20° 100 Th. Wasser nur 3,878 Th. des Salzes lösen, lösen 100 Th. Wasser bei 100° ungefähr 137 Th., also beiläufig 35mal mehr als bei 20°.

Sehr merkwürdig ist folgendes Verhalten: Aus einer heiss bereiteten concentrirten Lösung scheidet sich bei langsamem, freiwilligen Verdampfen das Salz in der beschriebenen krystallinischen Form mit 7 Aeq. Wasser ab, und es ist, wie gesagt, in kaltem Wasser schwer löslich. Lässt man dagegen ganz kleine Mengen freiwillig verdampfen, wobei die Verdunstung rascher geht, und zwar in der Weise, dass man einzelne Tropfen der concentrirten Lösung auf eine Glasplatte fallen lässt, so erstarrt nach einiger Zeit jeder Tropfen zu einer durchsichtigen, spröden, amorphen, gummiartigen Masse, die in kaltem Wasser vollständig und leicht löslich ist. Dies gelingt besonders gut in Räumen, deren Luft trocken ist und circulirt, wie z. B. in Localen, die mittelst Luftheizung erwärmt werden. An feuchter Luft gelingt der Versuch nur schwierig, wohl aber, wenn man die Glasplatte mit der aufgetropften Lösung einem Luftzuge aussetzt, oder, jedoch minder gut, wenn man sie auf etwa 30 bis 35° erwärmt. Dieses so erhaltene amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Salz, enthält Natron und Molybdänsäure in demselben Verhältniss wie das krystallisirte, besitzt jedoch einen geringeren Wassergehalt.

0,8600 Grm. desselben gaben 0,1166 Grm. Wasser = 13,558 p.C., welche Menge etwa 4 Aeq. entsprechen würde, die 13 p.C. fordern. Das krystallisirte Salz enthält aber über 20 p.C. Wasser.

Ganz gleich verhalten sich die übrigen Salze dieser Gruppe, wie ich bei einzelnen derselben zeigen werde.

Zur Erklärung dieses Verhaltens liegt die Annahme am nächsten, dass diese Salze in zwei verschiedenen Modificationen auftreten können, einer in kaltem Wasser schwer löslichen krystallinischen, und einer leicht löslichen amorphen

mit kleinerem Wassergehalt. Aehnliches kommt bei den vierfachsauren Salzen vor *).

---

*) Ich muss hier einer Verbindung erwähnen, welche aus dem dreifachsauren Natronsalz durch Einwirkung reducirender Substanzen erhalten werden kann. Um zu sehen, ob dieses Natronsalz sich gegen Wasserstoffgas analog verhalte, wie das sogenannte saure wolframsaure Natron, behandelten Svanberg und Struve ersteres Salz mit Wasserstoff in der Glühhitze (dies. Journ. **44**, 279) gelangten aber nicht zu einem der Wolframverbindung analogen Körper, sondern zu einer niederen Oxydationsstufe des Molybdäns. Ich versuchte den Weg einzuschlagen, den, nach Wöhler, Wright (dies. Journ. **54**, 136) beim wolframsauren Salze befolgte, nämlich die Behandlung mit Zinn, erzielte jedoch keinen Erfolg. Es ist mir aber gelungen mit Zink eine partielle Reduction zu bewirken, und kleine, sehr schöne Krystalle zu erhalten, die in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit der erwähnten Wolframverbindung zeigen. Man verfährt bei der Darstellung am besten folgendermassen: Dreifach molybdänsaures Natron wird in einem Porcellantiegel geschmolzen, und in die geschmolzene Masse, welche nicht höher erhitzt wird als eben zum Schmelzen nöthig ist, Zink in kleinen Stückchen eingetragen (auf 3 Th. des Salzes etwa 1 Th. Zink). Nachdem alles Zink eingetragen, erhitzt man noch so lange, bis die ganze Masse von der entstandenen Substanz, deren Bildung vom Zink ausgeht, erfüllt und fast ganz fest geworden ist. Nach dem Erkalten behandelt man abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure wiederholt in der Wärme, wodurch alles unzersetzte Salz und überschüssige Zink entfernt wird und wäscht schliesslich mit Wasser. Es bleiben kleine, prächtige Krystalle, Prismen, zurück, welche eine dunkelblauviolette Farbe und lebhaften Metallglanz besitzen und im Ansehen etwa sublimirtem Indigo ähnlich sind. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich durchscheinend und in durchfallendem Lichte hellviolettroth gefärbt. Von Kalilauge und Salzsäure werden sie selbst beim Kochen nicht angegriffen, sehr leicht jedoch von Salpetersäure, welche sie bei mässigem Erwärmen in ein weisses Pulver verwandelt. Wie das wolframsaure Wolframoxydnatron sind auch diese Krystalle gute Leiter der Elektricität, indem sie sich in einer Kupfervitriollösung bei Berührung mit Zink rasch verkupfern. Ich hielt den Körper nach diesem Verhalten anfangs für die der Wolframverbindung analoge Molybdänverbindung, gelangte aber bei näherer Untersuchung zur Ueberzeugung, dass er keine Spur von Natron enthält, sondern eine Verbindung des Molybdäns mit Sauerstoff ist. Er besteht aus 1 Aeq. Molybdän und 2 Aeq. Sauerstoff, ist also derselbe Körper, den Svanberg und Struve durch Einwirkung des Wasserstoffs auf das dreifachsaure Natronsalz als braunes Pulver erhielten.

Die Ermittelung der Zusammensetzung bietet keine Schwierigkeiten

Das Kalisalz, $KO,3MoO_3 + 3HO$, wurde von Svanberg und Struve zuerst dargestellt. Es entsteht häufig bei der Zersetzung anderer Kalisalze der Molybdänsäure, von denen die meisten eine grosse Neigung haben, unter Bildung jenes dreifachsauren Salzes zu zerfallen. Auf bequeme Weise erhält man es, wenn man Molybdänsäure mit kohlensaurem Kali (auf 1 Aeq. kohlensaures Kali 2 Aeq. Molybdänsäure) zusammenschmilzt, und die erkaltete Masse wiederholt mit Wasser auskocht. Sie löst sich nach und nach auf, in der

---

dar, da die Krystalle, wie erwähnt, durch Salpetersäure zerstört wurden, welche sie in Molybdänsäure verwandelt. Die Krystalle wurden zerrieben und eine gewogene Menge wurde im Platintiegel vorsichtig mit Salpetersäure erwärmt, der Ueberschuss letzterer Säure verdampft, bis zu beginnender Rothglühbitze erhitzt und die Gewichtszunahme bestimmt.

0,6918 Grm. gaben 0,7767 Molybdänsäure, also 100 Th. 112,27 Th. Molybdänsäure.

0,8305 Grm. gaben 0,9337 Molybdänsäure, also 100 Th. 112,42 Th. Molybdänsäure.

Die Formel MoO_2 verlangt auf 100 Th. MoO_2 112,9 Th. MoO_3.

Die etwas zu gering ausgefallene Gewichtszunahme mag davon herrühren, dass ich das Präparat nicht in absolut reinem Zustande erhielt, da mir kein vollkommen reines Zink zu Gebote stand. Ich konnte mit Hülfe der Loupe deutlich unter den Krystallen eine äusserst geringe Menge eines unkrystallinischen schwarzgrauen Pulvers wahrnehmen, welches weder durch den oben beschriebenen Reinigungsprocess, noch durch Abschlämmen wegzubringen war. Höchstwahrscheinlich dürfte dieser Körper Blei sein, weil das benutzte Zink mit einer geringen Menge jenes Metalls verunreinigt war.

Svanberg und Struve hielten diese Verbindung des Molybdäns für molybdänsaures Molybdänoxydul, zusammengesetzt nach der Formel MoO,MoO_3. Es steht jedoch der Annahme nichts entgegen, dass dieselbe das Oxyd MoO_2 sei. Die Existenz des Molybdänoxyduls $= MoO$ ist in neuerer Zeit ziemlich problematisch geworden, während das Bestehen der Verbindung MoO_2 erwiesen ist. Das Verhalten gegen Kali, welches Svanberg und Struve angeben, dass nämlich bei Behandlung mit demselben molybdänsaures Kali gebildet wird, lässt wohl den Schluss zu, die Molybdänsäure sei bereits in der Verbindung vorhanden. Dieser Schluss hat aber keine grössere Berechtigung als der, dass die Molybdänsäure dabei durch Oxydation erst aus dem Oxyde MoO_2 entstanden ist. Es kann dies ja recht gut eine jener, für viele Fälle erwiesenen oxydirenden Wirkungen des Kalis sein, hervorgerufen durch das Streben dieser starken Base mit der Säure, deren Entstehung aus dem Oxyde möglich ist, ein Salz zu bilden.

Lösung beginnt aber sehr rasch die Zersetzung, und in kurzer Zeit hat sich so viel dreifach molybdänsaures Kali als voluminöser Niederschlag gebildet, dass die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht.

Das Salz ist in heissem Wasser weit weniger löslich, als das entsprechende Natronsalz, verhält sich auch in Bezug auf das Zurückhalten von Wasser bei höherer Temperatur anders, indem es schon bei 100° alles Wasser verliert.

0,9895 Grm. des Salzes verloren bei 100° 0,0917 Grm., welche 9,267 p.C. entsprechen, 0,8156 Grm. gaben beim Glühen 0,0776 Wasser, entsprechend 9,514 p.C.

Nach der Berechnung aus der Formel enthält das Salz 9,503 p.C. Wasser.

Das Magnesiasalz, $MgO,3MoO_3 + 10HO$. Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung des Salzes $MgO,MoO_3 + 7HO$ mit einem Ueberschuss von Essigsäure und freiwilliges Verdunsten. Das erhaltene Salz wurde mit kaltem Wasser gewaschen und durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet. Bezüglich der Form und Löslichkeit dieses Salzes, so wie der folgenden dieser Reihe, gilt das früher über das allgemeine Verhalten der Salze dieser Gruppe Gesagte.

Die Zusammensetzung ist: $MgO,3MoO_3 + 10HO$.

	Ber.	Gef.
MgO	6,250	6,421
$3MoO_3$	65,625	—
10HO	28,125	27,735

Das Kalksalz, $CaO,3MoO_3 + 6HO$. Dieses Salz, so wie die nachfolgenden wurden nach der oben angegebenen allgemeinen Methode der Darstellung dieser Verbindungen erhalten. Zur Bestimmung des Kalks kam ein ähnliches Verfahren zur Anwendung, wie bei der Aufschliessung der schwefelsauren alkalischen Erden, nämlich Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. Der erhaltene kohlensaure Kalk wurde durch starkes Glühen in Aetzkalk verwandelt und dieser gewogen.

In 100 Th. fand ich:

	I.	II.	Mittel
Kalk	9,399	9,737	9,568
Wasser	18,635	18,343	18,489

Dies entspricht der Formel: $CaO,3MoO_3 + 6HO$.

	Ber.	Gef.
CaO	9,589	9,568
$3MoO_3$	71,918	—
6HO	18,493	18,489

Das Zinksalz, $ZnO,3MoO_3 + 10HO$. Das Zinkoxyd wurde von der Molybdänsäure durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron, Behandeln mit heissem Wasser u. s. w., wobei es als Oxyd zurückbleibt, getrennt.

Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
ZnO	11,920	11,861
$3MoO_3$	61,656	—
10HO	26,424	25,901

Das Kobaltsalz, $CoO,3MoO_3 + 10HO$. Die Farbe des Salzes ist rosenroth. Das Kobaltoxydul wurde in der Weise bestimmt, dass das Salz mit kohlensaurem Natron geschmolzen, der nach dem Behandeln mit Wasser zurückbleibende Rückstand durch ziemlich starkes Glühen bis zu constantem Gewicht in die Verbindung Co_3O_4 übergeführt wurde.

Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
CoO	11,084	10,937
$3MoO_3$	62,242	—
10HO	26,674	26,242

Das Kupfersalz, $CuO,3MoO_3 + 9HO$. Das Kupferoxyd wurde bei I und II durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, wobei es als Rückstand bleibt, abgeschieden, bei III durch Kochen des Salzes mit Kalilauge im Ueberschuss. Letztere Methode lieferte ein günstigeres Resultat, während es bei der ersteren, wie ersichtlich, etwas zu gering ausfiel. Das Salz hat eine sehr helle blaue Farbe. Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
CuO	12,005	11,748
$3MoO_3$	63,502	—
9HO	24,493	24,605

Das amorphe Salz, auf die beim Natronsalz angegebene Weise erhalten, eine gummiartige, hellgrünblaugefärbte, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse darstellend, gab 18,82 p.C. Wasser.

Das wasserfreie Salz enthält 15,580 p.C. Kupferoxyd.

Die Formel $CuO,3MoO_3$ verlangt 15,899 p.C. Kupferoxyd.

Der Wassergehalt würde $6^1/_2$ Aeq. entsprechen.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,4MoO_3 + nHO$.

Bei den Salzen der vorhergehenden Reihe habe ich angegeben, dass sich dieselben nach einer allgemeinen Methode darstellen lassen, nämlich durch Kochen der kohlensauren Salze der betreffenden Basen mit so viel Molybdänsäure, dass ein beträchtlicher Theil der letzteren noch ungelöst bleibt, filtriren und freiwilliges Verdampfen der Lösung. In den so erhaltenen Lösungen ist eigentlich, wie ich bereits angedeutet habe, nicht ein dreifachsaures Salz enthalten, sondern ein solches, in welchem das Aequivalentverhältniss zwischen Basis und Säure 1 : 4 ist.

Durch Zersetzung der letzteren Salze entstehen erst die ersteren. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösungen tritt diese Zersetzung ein, indem sich das beständigere dreifachsaure Salz abscheidet. Man kann diese Zersetzung jedoch verhindern durch rascheres Verdunsten sehr kleiner Mengen der Lösungen, in der Weise, wie ich es bei dem Natronsalz, $NaO,3MoO_3 + 7HO$, angegeben habe, wenn man nämlich die concentrirte Lösung in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte fallen und freiwillig verdampfen lässt. Man erhält so diese Salze als amorphe, durchsichtige, spröde Massen, welche in kaltem und heissem Wasser leicht löslich sind. Man könnte allerdings zweifeln daran, ob Salze dieser Zusammensetzung wirklich bestehen und die Vermuthung hegen, dass diese amorphen Massen blosse Gemenge von dreifachsauren Salzen mit Molybdänsäure sind; allein mancherlei Thatsachen, die ich sogleich anführen werde, sprechen entschieden für die Existenz dieser Verbindungen.

Ich habe den Versuch der Darstellung eines solchen Salzes mit ein- und derselben Basis oft wiederholt und gefunden, dass stets eine constante Menge von Molybdänsäure aufgenommen wird und jedesmal das Verhältniss zwischen Basis und Säure sich wie 1 : 4 herausstellt. Ich habe ferner nicht blos ein Salz dieser Art dargestellt, sondern mit verschiedenen

Basen die analogen Versuche gemacht, und auch hierbei gefunden, dass, wie die Analysen zeigen, stets dieselben relativen Mengen von Molybdänsäure aufgenommen werden und in Lösung gehen und zwar immer 1 Aeq. Basis auf 4 Aeq. Molybdänsäure. Wären nun diese Substanzen blos Gemenge von dreifachsauren Salzen mit Molybdänsäure, so wäre nicht einzusehen, warum bei den erwähnten Versuchen stets eine constante Menge von Molybdänsäure aufgenommen wird und nicht einmal mehr, einmal weniger. Noch mehr spricht für die Existenz dieser Salze der Umstand, dass es mir gelungen ist, ein Natronsalz von dieser Zusammensetzung in krystallinischer Form zu erhalten. Ich habe von Salzen dieser Reihe das Natronsalz, Kalksalz und Zinksalz dargestellt und untersucht.

Das Natronsalz, $NaO,4MoO_3 + 5^1/_2HO$, wird erhalten, wenn man eine ziemlich concentrirte Lösung des Salzes $NaO,MoO_3 + 2HO$ oder des Salzes $3NaO,7MoO_3 + 22HO$ oder von kohlensaurem Natron zum Kochen erhitzt und während des Siedens so lange Molybdänsäure einträgt, als dieselbe noch gelöst wird. Nach dem Filtriren tropft man die Lösung auf eine Glasplatte und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung. Jeder Tropfen erstarrt nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen, amorphen Masse, die im kalten und heissen Wasser leicht löslich ist. An der Luft längere Zeit aufbewahrt, trübt sich das Salz bald und wird endlich ganz weiss und undurchsichtig in Folge der Zersetzung und Bildung des dreifachsauren Salzes. In verschlossenen Gefässen lässt es sich, so wie auch die übrigen Salze dieser Reihe unverändert aufbewahren. Es ist gewöhnlich nicht farblos, sondern wegen partieller Reduction der Säure, etwas grünlich oder bläulich gefärbt. Diese Reduction ist aber so unbedeutend, dass sie auf die Zusammensetzung des Salzes keinen merklichen Einfluss ausübt. Das Salz verliert beim Erhitzen das Wasser, wird emailartig, weiss, und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen erleidet es aber Zersetzung, indem sich Molybdänsäure zu verflüchtigen beginnt.

Die Analyse führte zu der Zusammensetzung

$$NaO,4MoO_3 + 5\frac{1}{2}HO.$$

	Ber.	Gef.
NaO	8,599	8,883
$4MoO_3$	77,671	—
$5\frac{1}{2}HO$	13,730	14,080

Wie bereits erwähnt, zersetzt sich das vierfachsaure Salz, wenn man grössere Mengen der Lösung freiwillig verdampfen lässt, unter Bildung des Salzes, $NaO,3MoO_3 + 7HO$. Dass das sich abscheidende Salz wirklich das dreifachsaure ist, beweisen folgende Resultate: Das erhaltene Zersetzungsproduct, welches im Aeusseren dem dreifachsauren Salz ganz gleicht, wurde mit kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier getrocknet und dann analysirt.

Es enthielt im Mittel 9,801 p.C. Natron und 20,454 p.C. Wasser.

Die Formel $NaO,3MoO_3 + 7HO$ verlangt 10,197 p.C. Natron und 20,723 p.C. Wasser.

Als ich einmal eine beträchtliche Menge der Lösung des vierfachsauren Natronsalzes der Zersetzung überliess, bemerkte ich, dass, nachdem die Ausscheidung des dreifachsauren Salzes ziemlich rasch erfolgte und eine grosse Menge davon sich gebildet hatte, ein kleiner Stillstand eintrat. Ich goss dann die Mutterlauge ab und fand, dass dieselbe in viel grösseren Mengen, als in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte ausgegossen werden konnte, ohne dass sie sich beim Festwerden trübte. Es resultirte eine durchsichtige, amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Masse, die noch unter der Rothglühhitze schmolz und beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Ich ermittelte die Zusammensetzung dieser Substanz.

1,1731 Grm. gaben 0,2174 Grm. Wasser und 0,1775 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 0,0773 Natron. Die wasserfreie Substanz enthielt somit 8,109 p.C. Natron, was genau der Zusammensetzung $NaO,5MoO_3$ entspricht, welche 8,136 p.C. Natron verlangt.

Aus diesem einzelnen Ergebniss lässt sich durchaus nicht, auch nur mit einiger Sicherheit der Schluss ziehen, dass ein solches Salz der Molybdänsäure wirklich existire. Svan-

berg und Struve*) geben zwar an, ein Kalisalz dieser Zusammensetzung erhalten zu haben; dessen Bildung hing jedoch auch nur vom Zufall ab. Ich habe bisher keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt.

Wird die gesammte Menge der Mutterlauge, aus welcher ich jene eben erwähnte Substanz erhielt, ohne sie in kleinen Portionen auf eine Glasplatte zu vertheilen, dem freiwilligen Verdampfen überlassen, so scheint die Zersetzung weiter zu schreiten, indem sich wieder ein dem dreifachsauren Salz ähnlicher Körper abscheidet, neben welchem man, wenn bereits alles Wasser verdampft ist, nichts davon auffallend Verschiedenes bemerken kann. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Lösung des vierfachsauren Salzes ohne Unterbrechung ruhig bis ganz zur Trockne verdunsten lässt. Man bemerkt neben dem erhaltenen, dem dreifachsauren Salz im äusseren ähnlichen Producte nichts anderes, davon auffällig verschiedenes. Es ist hiermit schwer zu entscheiden, in welcher Weise die Zersetzung eigentlich vor sich geht. Das Zersetzungsproduct gab nur dann die richtige Zusammensetzung des dreifachsauren Salzes, wenn die Lösung des vierfachsauren Salzes nicht ganz bis zur Trockne verdampft und das Salz mit etwas kaltem Wasser gewaschen wurde. Das Einfachste wäre die Zersetzung des vierfachsauren Salzes in dreifachsaures und freie Molybdänsäure. Es müsste dann, nach dem vorhin Angeführten, wenn alles bis zur Trockne verdampft ist, die abgeschiedene Molybdänsäure so vertheilt dem dreifachsauren Salze anhängen, dass sie sich nicht deutlich bemerkbar macht, was wohl möglich wäre.

Das krystallisirbare Natronsalz, $NaO,4MoO_3 + 6HO$, erhielt ich einmal als Nebenproduct bei der Darstellung des achtfachsauren Salzes (siehe dieses) als ich zufällig eine etwas geringere Menge Salzsäure als zur Bildung des letzteren Salzes gerade nothwendig ist, genommen hatte. Nachdem aus der Flüssigkeit das achtfachsaure Salz auskrystallisirt war, schied sich das vierfachsaure Salz ab. Um vom Zufalle unabhängig zu sein, versuchte ich nun die Darstellung dieses Salzes durch

*) Dies. Journ. 44, 275.

Versetzen der ziemlich concentrirten Lösung des Salzes $NaO,MoO_3 + 2HO$ mit der nöthigen Menge Salzsäure von bestimmtem Gehalt (auf $4(NaO,MoO_3 + 2HO),3HCl$), und erhielt es wirklich. Es krystallisirt gewöhnlich in glänzenden Krusten, die ein Aggregat sehr kleiner Krystalle sind. Unter dem Mikroskop bemerkt man lauter gleichartige Krystalle. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem jedoch sehr leicht. Es kann dieselbe deshalb auch ohne Schwierigkeit rein erhalten und von etwa beigemengtem Chlornatrium und achtfachsaurem Salz durch Abwaschen mit kaltem Wasser befreit werden, da letzteres Salz in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist. Nach dem Waschen wurde das Salz durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet.

Aus der Analyse ergiebt sich die Formel:

$$NaO,4MoO_3 + 6HO.$$

	Ber.	Gef.
NaO	8,493	8,424
$4MoO_3$	76,713	—
6HO	14,794	14,965

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Natron	10,000	9,810	9,910	9,900

Die Formel $NaO,4MoO_3$ verlangt 9,967 p.C. Natron.

Das Kalksalz, $CaO,4MoO_3 + 9HO$. Es wurde nach der beschriebenen allgemeinen Methode durch Behandlung von kohlensaurem Kalk mit Molybdänsäure, dargestellt. Amorphe durchsichtige Masse von bläulicher Färbung, in kaltem Wasser leicht löslich. Bei schwacher Rothglühhitze schmilzt es, zersetzt sich aber dabei bereits unter Verflüchtigung von Molybdänsäure.

Der Analyse entspricht die Formel $CaO,4MoO_3 + 9HO$.

	Ber.	Gef.
CaO	7,197	7,447
$4MoO_3$	71,981	—
9HO	20,822	20,257

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Kalk	9,559	9,145	9,443	9,382

Die Formel $CaO,4MoO_3$ verlangt 9,091 p.C. Kalk.

Das Zinksalz, $ZnO,4MoO_3 + 8HO$. Auf analoge Weise

wie das Kalksalz erhalten. Amorphe durchsichtige, in kaltem Wasser leicht lösliche, schwach blaugrün gefärbte Masse. Verhält sich in der Glühhitze wie das vorhergehende Salz.

Die Zusammensetzung ist:

	Ber.	Gef.
ZnO	10,341	10,570
$4MoO_3$	71,320	—
8HO	18,339	18,123

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Zinkoxyd	12,880	13,290	12,575	12,915

Die Formel $ZnO,4MoO_3$ verlangt 12,664 p.C. Zinkoxyd.

Die Natronsalze dieser Reihe zeigen, dass auch die vierfachsauren Salze der Molybdänsäure, so wie die dreifachsauren, in zwei Modificationen, einer in kaltem Wasser leicht löslichen, amorphen, und einer in kaltem Wasser schwerlöslichen, krystallinischen, auftreten können. Aus den näheren Umständen bei der Bildung dieser Salze geht hervor, dass dieselben aus reinen Lösungen, wegen der leichten Zersetzbarkeit nicht krystallisiren, wohl aber aus solchen Lösungen, welche fremde, krystallisirbare Salze, wie in dem erwähnten Falle Chlornatrium, enthalten.

Ich zweifle nicht daran, dass sich alle hierhergehörigen Salze krystallisirt erhalten lassen, wenn man die nach angegebener Methode dargestellten reinen, concentrirten Lösungen derselben mit einer Lösung von Chlornatrium versetzt und dann der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Vor der letzten Gruppe der Molybdänsäuresalze, der säurereichsten, welche bisher darzustellen mir gelang, will ich einige Bemerkungen einschalten über die lösliche Molybdänsäure. Graham *) führt dieselbe unter seinen Colloïdsubstanzen an und erhielt sie durch Dialyse einer mit Salzsäure im Ueberschuss versetzten Lösung von molybdänsaurem Natron. Noch bevor ich zur Kenntniss von Graham's Arbeit gelangt war, hatte ich die lösliche Molybdänsäure auf anderem Wege erhalten, nämlich durch Zersetzung von Baryt-

*) Journ. Chem. Soc. [2] 2, 318 und dies. Journ. 94, 355.

salzen mit Schwefelsäure. Das Verfahren, welches ich dabei einschlage, ist folgendes: Irgend eins der säurereicheren Alkalisalze (ich verwendete theils das gewöhnliche Ammonsalz, theils das vierfachsaure Natronsalz) wird in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und dann mit Chlorbaryum ausgefällt; der erhaltene Niederschlag wird mit heissem Wasser durch Decantation vollständig ausgewaschen und schliesslich in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade getrocknet. Das gewonnene Barytsalz wird dann mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und durch die zur Sättigung des darin enthaltenen Baryts erforderliche Menge einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zersetzt. Es ist gut, sich etwas von dem Barytsalze zu reserviren für den Fall, dass man etwas zu viel Schwefelsäure angewendet hätte. Man setzt dann diesfalls vorsichtig von ersterem in kleinen Portionen unter Umrühren zu, bis eine abfiltrirte und mit Salzsäure versetzte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt, welcher Punkt nicht besonders schwierig zu erreichen ist. Weniger Schwefelsäure zu nehmen, so dass etwas von dem Barytsalz unzersetzt bleibt, ist nicht angezeigt, indem die freigewordene Molybdänsäure eine kleine Menge desselben auflöst.

Dieser Weg der Darstellung wird dadurch umständlich, dass man in dem auf oben erwähnte Weise erhaltenen Barytniederschlage den Barytgehalt bestimmen muss, um die zur Zersetzung nöthige Menge von Schwefelsäure berechnen zu können; allein es gelang mir bisher nicht, ihn zu vereinfachen, da ich nur aus den, aus säurereicheren Alkalisalzen gefällten Barytniederschlägen die lösliche Säure rein erhielt, und da diese Niederschläge, wie ich mich überzeugte, keine constante Zusammensetzung besitzen. Sie scheinen Gemenge verschiedener Salze zu sein. Ueberhaupt zeigen die Lösungen jener Alkalisalze ein eigenthümliches Verhalten gegen Chlorbaryumlösung. Setzt man nämlich letztere zu einer kalten Lösung der erwähnten Salze tropfenweise hinzu, so erzeugt anfangs jeder Tropfen einen zähen, käsigen Niederschlag, der beim Umrühren wieder verschwindet. Sehr bald tritt aber ein Moment ein, wo die entstandene Fällung nicht

mehr verschwindet, und dann lässt sich durch weiteren Zusatz von Chlorbaryumlösung bis zum Vorwalten derselben fast alle Molybdänsäure ausfällen. Bedingung ist für das Gelingen der Darstellung der löslichen Molybdänsäure, dass die Fällung des Barytsalzes in der Siedhitze vorgenommen werde.

Nach der Zersetzung mit Schwefelsäure lässt man den schwefelsauren Baryt sich absetzen und filtrirt. Die Lösung der reinen Säure darf weder mit verdünnter Schwefelsäure noch mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt, eine Trübung geben. Die Lösung ist fast völlig farblos, besitzt einen stark sauren, metallischen Geschmack, färbt sich beim Concentriren zuerst schwach gelbgrün, dann hell grünblau und giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure die lösliche Molybdänsäure im festen Zustande als eine durchsichtige amorphe Masse, die durch eine Menge radial verlaufender Risse in viele Blätter zerfällt, welche sich leicht von den Wandungen der Schale loslösen. Die so erhaltene Säure ist stets gefärbt und zwar blaugrün oder blau, in dünnen Schichten hell, in dicken ziemlich dunkel, was von einer geringen partiellen Reduction, hervorgerufen durch Einwirkung des Lichtes bei Gegenwart von organischen Substanzen, wie z. B. Staub, herrühren mag. Gegen das Licht, bei Gegenwart organischer Substanzen, ist die Lösung der Säure sehr empfindlich. Taucht man Streifen von Filtrirpapier in die concentrirte Lösung, und setzt erstere dann dem directen Sonnenlichte aus, so färben sie sich bald ziemlich intensiv blau. Die feste lösliche Molybdänsäure ist kurz nach ihrer Darstellung in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Nach längerem Aufbewahren löst sie sich in kaltem Wasser fast gar nicht, bei sehr gelindem Erwärmen aber erfolgt vollständige Lösung. Auf dem Wasserbade lässt sich die Lösung der Säure nicht unverändert eindampfen; es beginnt bald eine reichliche, mit steigender Concentration rasch zunehmende Ausscheidung einer weissen pulverförmigen Substanz, welche wahrscheinlich ein schwerlösliches Hydrat der Molybdänsäure ist.

Beim Erhitzen bei gesteigerter Temperatur verliert die feste Säure ziemlich langsam Wasser und bei verschiedenen

Temperaturen werden verschiedene, bestimmte Mengen desselben zurückgehalten. Erhitzt man die Säure bis zur beginnenden Rothglühhitze, so verliert sie alles Wasser, und stellt dann die gewöhnliche unlösliche, wasserfreie Säure dar. Bei noch stärkerer Hitze lässt sie sich so wie letztere, sublimiren.

An der löslichen Säure lassen sich Studien über die Hydrate der Molybdänsäure, von denen es jedenfalls mehrere giebt, machen. Ich bin eben mit den Untersuchungen darüber beschäftigt, deren Resultate ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,8MoO_3 + nHO$.

Diese Molybdänsäuresalze, deren Existenz man bisher nicht vermuthete, sind nicht schwierig zu erhalten. Die meisten lassen sich darstellen durch Zersetzung der Salze der vorhergehenden Gruppen mittelst stärkeren Säuren. Sie sind sämmtlich deutlich krystallisirbar, das Natronsalz tritt sogar in schönen, ziemlich grossen Krystallen auf. Fast alle sind in Wasser leicht löslich, manche selbst in kaltem Wasser. Ihre Lösungen zeichnen sich durch das Verhalten gegen gelbes Blutlaugensalz aus, und lassen sich dadurch von allen anderen molybdänsauren Salzen deutlich unterscheiden. Dieses Reagens erzeugt nämlich darin einen rothbraunen Niederschlag, während es in den Lösungen sämmtlicher anderer Salze der Molybdänsäure keine Fällung hervorbringt. Nebenbei will ich bemerken, dass sich auch die Salze der anderen Gruppen durch gelbes Blutlaugensalz von einander unterscheiden lassen. Die Lösungen der einfachsauren Salze werden durch dieses Reagens nicht verändert, die der dreifachsauren hellroth, die der vierfachsauren dunkelroth gefärbt. Bezüglich der Krystallform der achtfachsauren Salze will ich den auffallenden Umstand hervorheben, dass sie bei allen dieselbe zu sein scheint, dem mono- oder triklinometrischen Systeme angehörig. Alle von mir bisher dargestellten Salze dieser Reihe krystallisiren in schiefen, vierseitigen Prismen, geschlossen durch die basische Endfläche, und lassen keine weiteren Combinationsflächen erkennen. Es lässt sich bei der einfachen Beobachtung durch den Gesichtssinn kein an-

derer Unterschied bei den Krystallen der verschiedenen Salze wahrnehmen, als in der Grösse.

Ich fühle mich sehr zu der Vermuthung verleitet, dass eine krystallographische Untersuchung dieser Salze vielleicht nicht uninteressante Beiträge zur Lehre vom Isomorphismus liefern würde. Möglicherweise dürften sich nur geringe Winkelverschiedenheiten zeigen, und es ist vielleicht das so bedeutende Vorwalten des gleichen Bestandtheiles, nämlich der Molybdänsäure, von grossem Einfluss auf die Krystallform.

Das Natronsalz, $NaO,8MoO_3 + 17HO$. Es wurde erhalten durch Versetzen einer Lösung des einfachsauren Salzes mit der erforderlichen Menge einer titrirten Salzsäure und freiwilliges Verdampfen. Auf 8 Aeq. $NaO,MoO_3 + 2HO$ wurden 7 Aeq. HCl genommen. Die Salzsäure bringt anfangs einen Niederschlag hervor, der aber beim Umrühren sich wieder vollständig auflöst. Das erhaltene Salz lässt sich durch Auflösen in Wasser und Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht umkrystallisiren. Es krystallisirt in schönen, ziemlich grossen Krystallen, die bis zu einem halben Zoll lang werden, einen in Fettglanz geneigten Glasglanz besitzen, der besonders lebhaft ist, so lange sie sich noch in der Flüssigkeit befinden, worin sie sich, und so lange sie noch klein sind, auch vollkommen durchsichtig zeigen, überhaupt schöner aussehen, als wenn sie einmal herausgenommen und abgetrocknet sind. Lässt man die Krystalle an trockner Luft liegen, so verlieren sie Wasser, werden undurchsichtig, indem sich eine Menge von Rissen bildet, ohne aber zu Pulver zu zerfallen. Sie besitzen dann Fettglanz, sind leicht zerreiblich, fühlen sich fettig an, und zeigen im Aussehen grosse Aehnlichkeit mit geschmolzener Stearinsäure.

Das Salz ist in heissem sowohl, als kaltem Wasser sehr leicht löslich, und krystallisirt aus der Lösung beim freiwilligen Verdampfen unverändert. Bei gesteigertem Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrt. Steigert

man die Temperatur aber nur ein klein wenig über jene, die eben zum Schmelzen hinreicht, so beginnt eine Zersetzung, unter Verflüchtigung von Molybdänsäure.

Das Salz entspricht der Formel: $NaO,8MoO_3 + 17HO$.

	Ber.	Gef.
NaO	4,166	4,206
$8MoO_3$	75,270	—
$17HO$	20,564	20,144

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron	5,439	5,540	4,917	5,173	5,267

Die Formel $NaO,8MoO_3$ verlangt 5,245 p.C. Natron.

Bei 100° getrocknet, hält das Salz 3 Aeq. Wasser zurück, zwischen 160 und 180 geht alles Wasser fort.

1,3162 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0569 Grm. Wasser, entsprechend 4,323 p,C. Dies entspricht 3 Aeq., welche nach der Berechnung 4,369 p.C. Wasser fordern.

Das Kalisalz, $KO,8MoO_3 + 13HO$. Ich erhielt dasselbe durch Eintragen von dreifachsaurem Salz in eine Lösung der löslichen Molybdänsäure. Das dreifachsaure Salz löst sich in der Säure auf. Hat sich eine ziemliche Menge gelöst, so tritt ein Punkt ein, wo plötzlich eine reichliche Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags stattfindet. Erwärmt man, so löst sich fast alles wieder auf, und die filtrirte Lösung giebt beim Erkalten das achtfachsaure Salz in kleinen stark glänzenden Krystallen. Von Wasser scheint es zersetzt zu werden, indem es sich beim Uebergiessen mit demselben in ein weisses schwerlösliches Pulver verwandelt. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Natronsalz.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel

$$KO,8MoO_3 + 13HO.$$

	Ber.	Gef.
KO	6,504	6,160
$8MoO_3$	77,339	—
$13HO$	16,157	16,295

Das Magnesiasalz, $MgO,8MoO_3 + 20HO$. In gleicher Weise durch Salzsäure aus dem Salze $MgO,MoO_3 + 7HO$ erhalten, wie das Natronsalz. Es bildet kleinere Krystalle

als letzteres, aber deutliche, glasglänzende. Es verliert beim Liegen an der Luft Wasser, ohne dass ein Verschwinden des Glanzes merkbar wäre, ist in kaltem Wasser leicht löslich. Bei beginnender Rothglühhitze schmilzt es, wird aber dabei schon zersetzt und Molybdänsäure verflüchtigt sich. Durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe zum Schmelzpunkt lässt sich alles Wasser entfernen und so bestimmen. Der Rückstand löst sich nach vorhergehender Digestion mit Aetzammoniak in Salzsäure vollständig auf.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$MgO,8MoO_3 + 20HO.$$

	Ber.	Gef.
MgO	2,631	2,748
$8MoO_3$	73,685	—
20HO	23,684	23,830

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	Mittel
Magnesia	3,720	3,638	3,467	3,608

Die Formel $MgO,8MoO_3$ verlangt 3,448 p.C. Magnesia.

Das Barytsalz, $BaO,8MoO_3 + 18HO$. Durch dieses Salz wurde ich zur Erkenntniss der Existenz dieser Reihe von Molybdänsäureverbindungen geführt. Als ich nämlich das Verhalten der löslichen Molybdänsäure gegen Basen studiren wollte und zunächst eine Lösung der ersteren mit kohlensaurem Baryt behandelte, bemerkte ich hierbei unter gewissen Umständen die Bildung eines krystallisirten Salzes, welches obige Zusammensetzung zeigte. Es wird am besten dargestellt, wenn man in die gelind erwärmte Lösung der löslichen Molybdänsäure kohlensauren Baryt so lange einträgt, als er sich darin noch auflöst. Es tritt bald ein Punkt ein, wobei der kohlensaure Baryt zwar noch unter Aufbrausen zersetzt wird, aber keine Auflösung mehr erfolgt, sondern ein unlösliches Salz sich abscheidet. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt beim Stehenlassen derselben das Salz ziemlich rasch in deutlichen, glasglänzenden, schiefen Prismen. Es lässt sich nicht umkrystallisiren; kaltes Wasser wirkt nicht darauf ein, heisses scheint es zu zersetzen, indem es einen kleinen Theil löst, während ein unlösliches Salz als krystallinisches, schweres Pulver zurückbleibt.

Man kann den achtfachsauren molybdänsauren Baryt auch noch auf andere Weise erhalten und zwar, wenn man die concentrirte Lösung des achtfachsauren Natronsalzes mit der Lösung einer äquivalenten Menge Chlorbaryum versetzt und die Flüssigkeit sich selbst überlässt. Es entsteht ferner, wenn man zu einer Lösung der löslichen Molybdänsäure Chlorbaryumlösung so lange tropfenweise hinzusetzt, bis ein weiterer Zusatz eine Fällung hervorbringt. Das Chlorbaryum wird durch die Molybdänsäure zersetzt, und es scheidet sich aus der Lösung nach und nach das Barytsalz in Krystallen ab. Auf diesem Wege kann man aber kein völlig reines Präparat erhalten, da dasselbe immer etwas Chlorbaryum enthält, von dem es, da es sich nicht umkrystallisiren lässt, nicht befreit werden kann.

Die Trennung des Baryts von der Molybdänsäure bei der Analyse geschah durch Schmelzen des Salzes mit kohlensaurem Natron, und wurde derselbe als schwefelsaurer oder kohlensaurer Baryt gewogen.

Das Salz lässt sich durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe zur Rothglühhitze entwässern; bei beginnender Rothglühhitze fängt es an zu schmelzen, wird aber hierbei schon zersetzt, indem Molybdänsäure verdampft.

Die Analyse gab $BaO,8MoO_3 + 18HO$.

	Ber.	Gef.
BaO	9,581	9,426
$8MoO_3$	70,130	—
18HO	20,289	20,352

Das wasserfreie Salz enthält nach obigen Daten in Procenten:

	I.	IV.	Mittel
Baryt	11,865	11,587	11,726

Die Formel $BaO,8MoO_3$ fordert 12,018 p.C. Baryt.

Das zur Analyse I verwendete Salz war durch Behandlung der löslichen Molybdänsäure mit kohlensaurem Baryt, das zu II, III und IV benutzte durch Wechselzersetzung aus achtfachsaurem molydänsauren Natron mit Chlorbaryum erhalten.

0,6660 Grm. des Barytsalzes, welches durch Behandlung der löslichen Molybdänsäure mit Chlorbaryum in angegebe-

ner Weise erhalten wurde, gaben 0,1309 Grm. Wasser, entsprechend 19,64 p.C. und 0,1028 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,0675 Grm. Baryt, entsprechend 10,14 p.C. Baryt.

Diese Resultate differiren etwas beträchtlich mit den oben angeführten, weil, wie bereits erwähnt, das nach dieser Methode dargestellte Salz mit ein wenig Chlorbaryum verunreinigt ist.

Das Kalksalz, $CaO,8MoO_3 + 18HO$, ist analog dem Barytsalz zusammengesetzt. Es wurde auf folgende Weise dargestellt: Aus der Lösung einer gewogenen Menge des Salzes $NaO,MoO_3 + 2HO$ wurde durch Wechselzersetzung mittelst Chlorcalcium das einfachsaure Kalksalz gefällt. Dieses, ein weisser, unlöslicher Niederschlag, wurde vollkommen ausgewaschen und mit der entsprechenden, nach der Menge des angewandten Natronsalzes berechneten Menge einer titrirten Salzsäure behandelt. Dabei löst es sich auf, und aus der Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen das achtfachsaure Salz in sehr kleinen glasglänzenden Krystallen. Die Krystalle sind unter denen der beschriebenen Salze dieser Gruppe die kleinsten, unter der Loupe jedoch deutlich als schiefe Prismen erkennbar. In kaltem Wasser ist das Salz fast unlöslich, leicht jedoch in heissem Wasser. Beim Erhitzen verhält es sich ganz so, wie das Barytsalz. Der Kalk wurde durch Aufschliessen mit kohlensaurem Natron als kohlensaurer Kalk abgeschieden und als Aetzkalk gewogen.

Zusammensetzung: $CaO,8MoO_3 + 18HO$.

	Ber.	Gef.
CaO	3,733	3,553
$8MoO_3$	74,667	—
18HO	21,600	21,367

Doppelsalze der Molybdänsäure.

Kali-Natrondoppelsalz, $KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO$. Ich gelangte zu diesem Salze bei den Versuchen, welche ich anstellte, um zu erfahren, ob die dreifachsauren Alkalisalze der Molybdänsäure durch Basen vertretbares Wasser enthalten. Dabei ergab sich Folgendes: Bringt man zu 1 Aeq. des Salzes $NaO,3MoO_3 + 7HO$, 1 Aeq. kohlensaures Natron, so wird

das Natron unter Entweichen der Kohlensäure aufgenommen, und aus der Lösung erhält man beim Verdunsten nicht etwa ein Salz, welches 2NaO auf $3MoO_3$ enthält, sondern die Verbindung $3NaO,7MoO_3 + 22HO$. Aus der Mutterlauge schiesst nach diesem Salz das einfachsaure $NaO,MoO_3 + 2HO$ an. Bringt man zu 1 Aeq. $NaO,3MoO_3 + 7HO$, 2 Aeq. kohlensaures Natron, so erhält man das Salz $NaO,MoO_3 + 2HO$. Wenn man das Salz $KO,3MoO_3 + HO$ mit Wasser anrührt und unter Erwärmen kohlensaures Natron einträgt bis zur Sättigung, so entweicht die Kohlensäure unter Aufbrausen und man erhält eine klare Lösung, die beim Verdunsten ein schön krystallisirendes Salz liefert, welches die Zusammensetzung $KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO$ besitzt. Dieselbe Verbindung erhält man auch auffallender Weise, wenn man 1 Aeq. $NaO,3MoO_3 + 7HO$ mit 2 Aeq. kohlensaurem Kali zusammenbringt. Es bildet sich nicht ein Salz, in welchem auf $3MoO_3$, ein NaO und 2KO enthalten sind, sondern das Doppelsalz obiger Zusammensetzung, welches zuerst krystallisirt und dann das Salz KO,MoO_3, welches aus der Mutterlauge von jenem anschiesst.

Dieses Doppelsalz der Molybdänsäure ist jenes, auf das ich bereits beim Salz KO,Mo_3O hingedeutet habe. Es krystallisirt in schönen, wasserhellen, ziemlich grossen, hexagonalen Prismen mit der Endfläche, deren Combinationskanten gewöhnlich durch Flächen einer sechsseitigen Pyramide abgestumpft erscheinen; selten tritt die Pyramide ohne Endfläche auf. Es ist in kaltem und heissem Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich beim Behandeln mit kaltem Wasser leicht wieder auf. Unzweifelhaft ist dieses Salz dasselbe, welches Delafontaine *) als neutrales molybdänsaures Kali von der Zusammensetzung $KO,MoO_3 + 5HO$ beschreibt. Es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit diesem ver-

*) Dies. Journ. 95, 138.

meintlichen Kalisalze überein. Wie ich bei dem einfachsauren Kalisalze angegeben habe, gelingt es nicht, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und reinem kohlensauren Kali ein anderes einfachsaures Salz zu erhalten, als das beschriebene kleinkrystallisirende, wasserfreie, welches erst bei hoher Temperatur schmilzt. Delafontaine hat bei seinem Salze blos das Wasser bestimmt; dass eine blosse Wasserbestimmung keinen Anhaltspunkt bietet für die Feststellung der Zusammensetzung eines Salzes, ist klar. Stützt man sich dabei auf die angewendeten äquivalenten Mengen von Basis und Säure, so ist dies keineswegs zuverlässig, besonders wenn man sich vorher nicht von der vollkommenen Reinheit der benutzten Präparate überzeugt hat. Und selbst dann, wenn letzteres der Fall, kann man nicht sicher gehen, besonders bei Körpern, wie die Molybdänsäure, deren Moleküle so leicht beweglich sind und die so mannichfaltige Verbindungen zu liefern im Stande sind. Es zeigt sich ja bei der Darstellung des einfachsauren Kalisalzes, dass man trotz den angewendeten gleichen Aequivalenten von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali, nicht blos das neutrale Salz erhält, sondern dass aus der Lösung der geschmolzenen Masse immer zuerst eine ziemliche Menge eines anderen säurereicheren Salzes herauskrystallisirt. Dass Delafontaine beim Schmelzen von Molybdänsäure mit kohlensaurem Kali jenes Doppelsalz erhalten konnte, hat jedenfalls seinen Grund in der Unreinheit des angewendeten kohlensauren Kalis, welches eine beträchtliche Menge kohlensaures Natron enthalten haben mag. Ich erhielt auch wirklich dieselbe Verbindung, als ich Molybdänsäure mit einem Gemenge der beiden kohlensauren Salze zusammenschmolz, in Wasser löste und krystallisiren liess. Ich habe sie auch wiederholt dargestellt durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Kalilauge, welche im hiesigen Laboratorium zu solchen Zwecken gebraucht wird, bei denen es auf eine Reinheit derselben nicht ankommt. Diese Kalilauge war aus käuflicher, gereinigter Potasche dargestellt und fast zwei Drittel des Alkaligehalts derselben bestand, wie ich mich überzeugte, aus Natron, so dass die

verwendete Potasche ziemlich stark mit Soda verfälscht gewesen sein muss. Es ist besonders bei der Darstellung molybdänsaurer Salze ungemein wichtig, bei der Wahl der Materialien sehr vorsichtig zu sein und sie sorgfältig auf ihre Reinheit zu prüfen, weil man sich sonst den gröbsten Täuschungen ausgesetzt sehen kann.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist:

$$KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO.$$

	Ber.	Gef.
KO	10,581	10,221
2NaO	13,929	13,999
$3MoO_3$	47,182	—
14HO	28,308	28,149

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Kali . . .	14,945	14,664	14,471	14,438	14,379
Natron . .	19,544	19,313	19,767	19,319	19,486

Die Formel $KO,2NaO,3MoO_3$ verlangt 14,760 p.C. Kali und 19,429 p.C. Natron.

Doppelsalze, welche die einfachsaure molybdänsaure Magnesia mit den einfachsauren Alkalisalzen bildet.

Ich habe bereits früher auf die Analogie jenes Magnesiasalzes mit der schwefelsauren Magnesia, hinsichtlich der Bildung gewisser Doppelsalze, hingewiesen, und führe im Nachstehenden das Nähere darüber an.

Molybdänsaure Kali-Magnesia, $KO,MgO,2MoO_3 + 2HO$. Diese Verbindung entsteht einfach, wenn man Lösungen äquivalenter Mengen der Salze $MgO,MoO_3 + 7HO$ und KO,MoO_3 vermischt. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade oder Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, krystallisirt das Doppelsalz heraus. Es bildet sehr kleine, lebhaft glasglänzende, zu krustenförmigen Drusen sich vereinigende Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich langsam, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Salz ist luftbeständig, verliert beim mässigen Erhitzen das Wasser und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen Masse von krystallinischem Gefüge erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich bei Behandlung

mit Wasser schon in der Kälte, schneller in der Wärme, vollkommen auf.

Die Analyse führte zu der Formel

$$KO,MgO,2MoO_3 + 2HO.$$

	Ber.	Gef.
KO	20,924	20,908
MgO	8,885	9,205
$2MoO_3$	62,195	—
2HO	7,996	8,226

Zur Bestimmung des Kalis wurde zuerst die Molybdänsäure, auf früher angegebene Weise abgeschieden, dann die Magnesia von Kali nach bekannter Methode getrennt.

Molybdänsaure Ammonmagnesia, $NH_4O,MgO,2MoO_3 + 2HO$. Dieses, der vorhergehenden Verbindung analog zusammengesetzte Salz, wurde auf dieselbe Weise dargestellt, nämlich durch Vermischen der Lösungen von $MgO,MoO_3 + 7HO$ und NH_4O,MoO_3 in entsprechendem Verhältniss, Abdampfen auf dem Wasserbade oder freiwilliges Verdampfen. Es kann auch erhalten werden durch Versetzen der Lösung des Salzes $MgO,MoO_3 + 7HO$ mit Ammon, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Magnesiahydrate und Krystallisirenlassen. Es tritt in grösseren Krystallen auf, als das Kalidoppelsalz und liefert auch leicht lose Krystalle; dieselben haben, dem Ansehen nach die gleiche Form mit denen der Kaliverbindung und sind wahrscheinlich damit isomorph.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, verliert bei schwachem Glühen das Wasser und das Ammon. Der Rückstand kann durch Behandlung mit Salzsäure und Aetzammoniak leicht in Lösung gebracht werden.

Zusammensetzung: $NH_4O,MgO,2MoO_3 + 2HO$.

	Ber.		Gef.	
$2MoO_3$	68,628		—	
MgO	9,804		9,920	
NH_4O	12,745	21,568	12,575	21,503
2HO	8,823		—	

Die Zusammensetzung der eben beschriebenen Verbindungen beweist, dass dieselbe analog ist der jener Doppelsalze, welche die schwefelsaure und chromsaure Magnesia mit den entsprechenden Alkalisalzen bildet. Nur ist bei den ge-

wöhnlichen Schwefelsäuredoppelsalzen der Wassergehalt ein anderer, während die chromsaure Kali-Magnesia auch mit 2 Aeq. Wasser krystallisirt. Solche Doppelsalze mit 2 Aeq. Wasser sind aber auch von der Schwefelsäure bekannt, indem Marignac derlei Verbindungen, wie $KO,MnO,2SO_3 + 2HO$ und $KO,FeO,2SO_3 + 2HO$, dargestellt hat*). Diese entstehen aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern krystallisiren bei 40—60° mit jenem Wassergehalt aus ihrer Lösung.

Um weitere Belege für die Analogie zwischen der Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure zu erhalten, versuchte ich, in jenen Doppelsalzen die Molybdänsäure theilweise durch Schwefelsäure oder Chromsäure zu substituiren, und gelangte zu folgenden Resultaten:

Beim Kali-Magnesia-Doppelsalz gelang mir eine theilweise Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure nicht, indem durch Zusammenbringen von Lösungen äquivalenter Mengen von molybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali, beide Salze, ihrem Löslichkeitsverhältnisse entsprechend, getrennt krystallisirten. Beim Vermischen der Lösungen von molybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem Ammon und freiwilliges Verdunsten oder Abdampfen bis zur Krystallisation, erhielt ich ein Salz in bestimmbaren, gleichartigen, ziemlich grossen Krystallen, die schön ausgebildet sind und Molybdänsäure, Schwefelsäure, Magnesia und Ammon enthalten. Die Zusammensetzung derselben ist jedoch durchaus nicht analog jener der oben beschriebenen Doppelsalze, sondern scheint, nach den bisher erhaltenen analytischen Resultaten zu schliessen, eine ganz eigenthümliche zu sein. Diese interessanten Krystalle sind dieselben, welche ich bereits einmal erwähnte bei der Beschreibung der von mir befolgten Methode der Gewinnung von molybdänsaurem Ammon aus Gelbbleierz. Krystalle von ganz derselben Form erhielt ich, als ich bei dem analogen Versuche statt schwefelsaurem Ammon, chromsaures Ammon anwendete. Das Nähere über diese Verbindungen werde ich in einer späteren Abhandlung mittheilen.

---

*) Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, p. 381 u. 397.

Ich habe oben angegeben, dass mir eine theilweise Substitution der Molybdänsäure durch Schwefelsäure im Kali-Magnesiadoppelsalz nicht gelang; dagegen habe ich einen Erfolg aufzuweisen mit der Chromsäure; ich erhielt folgendes Salz:

$$\left.\begin{matrix} MgO \\ KO \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} MoO_3 \\ CrO_3 \end{matrix}\right\} + 2HO.$$

Es ist als molybdänsaure Kali-Magnesia zu betrachten, worin die Hälfte der Molybdänsäure durch Chromsäure vertreten ist. Ich erhielt dasselbe durch Vermischen der Lösungen äquivalenter Mengen von einfach molybdänsaurer Magnesia und einfach chromsaurem Kali und Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur oder Abdampfen auf dem Wasserbade. Die Krystalle sind auch sehr klein, unter dem Mikroskope betrachtet, alle gleichartig und scheinen dieselbe Form zu besitzen, wie die der molybdänsauren Kali-Magnesia. Das Salz zeigt eine hellgelbe Farbe, ähnlich die des neutralen, chromsauren Kalis. In kaltem und heissem Wasser ist es leicht löslich. Bei mässigem Erhitzen verliert es das Wasser und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hellgelben Masse von krystallinischer Structur erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser vollkommen auf.

Die Chromsäure wurde bei der Analyse als Chromoxyd bestimmt, welches nach vorhergegangener Abscheidung der Molybdänsäure (durch Schwefelammonium und Salzsäure), durch Fällung mit kohlensaurem Baryt von Magnesia und Kali getrennt wurde.

Die Analyse gab die Zusammensetzung:

$$KO,MgO,MoO_3,CrO_3 + 2HO.$$

	Ber.	Gef.
KO	22,953	22,522
MgO	9,746	9,791
MoO_3	34,115	—
CrO_3	24,415	24,786
2HO	8,771	8,766

Um die Zusammensetzung der molybdänsauren Salze mit den modernen theoretischen Anschauungsweisen in Einklang zu bringen, muss man das Aequivalentgewicht des Molybdäns verdoppeln um sein Atomgewicht zu erhalten, und dieses also Mo = 92 setzen. Eine Hauptstütze dafür bietet bekanntlich die specifische Wärme dieses Metalls. Man begegnet in neuester Zeit vielfach der Annahme, dass das Radical Mo = 92 sechswerthig sei. Berücksichtigt man die, auf der Bildung ähnlicher Doppelsalze beruhende Analogie zwischen der Molybdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure, so lässt sich in der ersteren die Atomgruppe $Mo\Theta_2$ als Säureradical annehmen, welches dann, wenn Mo sechswerthig ist, zweiwerthig wird. Den einfachsauren Salzen der Molybdänsäure würde dann ein dem Schwefelsäurehydrat analoges Hydrat der Molybdänsäure zu Grunde liegen, nämlich:

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{Mo\Theta_2}\\HH\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Die neutralen Salze wären dann zu schreiben, wenn allgemein M ein einwerthiges und M ein zweiwerthiges Metall bedeutet:

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{Mo\Theta_2}\\\overset{I}{M}\overset{I}{M}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{II}{Mo\Theta_2}\\\overset{II}{M}\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

z. B.

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{Mo\Theta_2}\\\overset{I}{K}\overset{I}{K}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{II}{Mo\Theta_2}\\\overset{II}{Mg}\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Die Doppelsalze:

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{Mo\Theta_2}\\\overset{I}{K}\overset{I}{K}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\overset{II}{Mo\Theta_2}\\\overset{II}{Mg}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}2\overset{II}{Mo\Theta_2}\\\overset{I}{K}\overset{I}{K}\\\overset{I}{Mg}\end{matrix}\right\}\Theta_4.$$

Jenes Doppelsalz, welches Molybdänsäure und Chromsäure enthält, könnte dann die Formel erhalten:

$$\left.\begin{matrix}\overset{II}{Mo\Theta_2}\\\overset{II}{Cr\Theta_2}\\\overset{I}{K}\overset{I}{K}\\\overset{II}{Mg}\end{matrix}\right\}\Theta_4.$$

Was nun die mehrfachsauren Salze anbelangt, so habe ich schon hier und da Andeutungen über die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle gemacht; ich will noch bemerken, dass in den zwei-, drei- oder vierfachsauren Salzen kein weiterer durch Metalle vertretbarer Wasserstoff vorhanden ist, indem jene bei dem Versuche, mehr Basis hineinzubringen in mehrere verschiedene Salze zerfallen. Von den Salzen der Zusammensetzung $3MoO,7MoO_3 + nHO$ gilt dasselbe. In den achtfachsauren Salzen wäre wohl noch ein vertretbares Wasserstoffatom anzunehmen, da bei Behandlung mit einem Aequivalent Basis die vierfachsauren amorphen Salze daraus erhalten werden können. Kommt noch mehr Basis zur Anwendung, so zerfallen sie auch in verschiedene Salze.

Es lassen sich somit für die verschiedenen Reihen von sauren Salzen folgende Formeln aufstellen:

Für die zweifachsauren Salze:

$$\left.\begin{matrix} 2\overset{\shortparallel}{Mo}\Theta_2 \\ \overset{\shortmid}{M}\overset{\shortmid}{M} \end{matrix}\right\} \Theta_3.$$

Für die dreifachsauren:

$$\left.\begin{matrix} 3\overset{\shortparallel}{Mo}\Theta_2 \\ \overset{\shortmid}{M}\overset{\shortmid}{M} \end{matrix}\right\} \Theta_4.$$

Für die vierfachsauren:

$$\left.\begin{matrix} 4\overset{\shortparallel}{Mo}\Theta_2 \\ \overset{\shortmid}{M}\overset{\shortmid}{M} \end{matrix}\right\} \Theta_5.$$

Für die achtfachsauren:

$$\left.\begin{matrix} 4\overset{\shortparallel}{Mo}\Theta_2 \\ \overset{\shortmid}{M}\overset{\shortmid}{H} \end{matrix}\right\} \Theta_5.$$

Für die Salze $3MoO,7MoO_3 + nHO$:

$$\left.\begin{matrix} 7\overset{\shortparallel}{Mo}\Theta_2 \\ 6\overset{\shortmid}{M} \end{matrix}\right\} \Theta_{10}.$$

Es wären hiernach, in ähnlicher Weise wie bei der Kieselsäure, mehrere Poly-Molybdänsäuren anzunehmen, denen bestimmte Anhydride entsprechen und zwar:

$$\left.\begin{matrix} 2\overset{\shortparallel}{Mo}\Theta_2 \\ HH \end{matrix}\right\} \Theta_3, \quad \left.\begin{matrix} 3\overset{\shortparallel}{Mo}\Theta_2 \\ HH \end{matrix}\right\} \Theta_4, \quad \left.\begin{matrix} 4\overset{\shortparallel}{Mo}\Theta_2 \\ HH \end{matrix}\right\} \Theta_5, \quad \left.\begin{matrix} 7\overset{\shortparallel}{Mo}\Theta_2 \\ 6H \end{matrix}\right\} \Theta_{10}.$$

Von diesen würden sich dann die mehrfachsauren Salze als sogenannte Anhydridsalze ableiten.

Ich habe ein Kali-Natron-Doppelsalz beschrieben von der Zusammensetzung $KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO$. In Uebereinstimmung mit dem oben Angeführten, müsste man dafür die Formel aufstellen:

$$\left.\begin{matrix} 3\overset{''}{Mo}\Theta_2 \\ 2\overset{'}{K}, 4\overset{'}{Na} \end{matrix}\right\} \Theta_6 \quad \text{und das Hydrat zu Grunde legen:} \quad \left.\begin{matrix} 3\overset{''}{Mo}\Theta_2 \\ 6H \end{matrix}\right\} \Theta_6.$$

In diesem Falle sollten, was die Vertretung des Wasserstoffs durch verschiedene Metalle anbelangt, mehrfache Combinationen möglich sein. Damit steht jedoch im Widerspruch die auffallende, bei dem betreffenden Salze bereits angegebene Erscheinung, dass, wenn man das Verhältniss von Kali zum Natron umkehrt, und auf 1 Aeq. Natron 2 Aeq. Kali nimmt, zwei verschiedene Salze entstehen, indem doch nur wieder jenes Doppelsalz, welches auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Natron enthält, entsteht, und nebenbei einfachmolybdänsaures Kali gebildet wird.

Ich habe bei mehreren der mehrfachsauren Salze angegeben, dass darin bei verschiedenen Temperaturen fester gebundene Aequivalente Wasser zurückgehalten werden. Welche Rolle dieses Constitutionswasser darin spielt, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Persoz hat in neuerer Zeit, unter Annahme eines anderen Atomgewichts des Wolframs, für die Wolframsäure die Formel $Wo_2\Theta_5$ in Vorschlag gebracht. Die analoge Formel, gestützt auf den so sehr ähnlichen Charakter der Wolframsäure und Molybdänsäure auch für letztere zu acceptiren, dürfte wohl, bei Beachtung der deutlich erkennbaren Analogie dieser Säure mit der Chromsäure und Schwefelsäure entschieden unzulässig erscheinen. Bei der grossen Aehnlichkeit beider Säuren, was ihre Verbindungsverhältnisse mit Basen anbelangt, wäre es eher angezeigt, für die Wolframsäure dieselbe Formel, wie für die Molybdänsäure, nämlich $Wo\Theta_3$ anzunehmen. Ueberhaupt hat jene Schreibweise der Wolframsäure, wenn man alle ihre Salze berücksichtigt an Einfachheit vor der anderen gewiss nichts voraus.

Ich bemerke noch, dass es mir gelungen ist, mehrere, bisher unbekannte, mit den Verbindungen der Molybdänsäure analog zusammengesetzte Verbindungen der Wolframsäure darzustellen, worüber ich das Nähere in einer demnächst erscheinenden Abhandlung mittheilen werde.

LXX.

Notizen.

1) Ueber Pseudocumol.

Um die Frage über Identität und Verschiedenheit des Tribrommesitylens und Trinitromesitylens gegenüber den entsprechenden Verbindungen des Pseudocumols zu entscheiden, suchte R. Fittig (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 11) die letzteren darzustellen.

Dabei gelangte er zu dem Resultat, dass das zwischen 165—167° siedende Destillat des Steinkohlenöls keineswegs, wie man nach Beilstein's Angaben glauben sollte, aus Pseudocumol besteht, im Gegentheil bisweilen gar keins und manchmal sehr wenig, höchstens 10 p.C. enthält. Man kann sich über die Anwesenheit des Pseudocumols nur dadurch vergewissern, dass man die charakteristische krystallisirte Monobromverbindung darstellt. Denn in die Verbindung mit Schwefelsäure gehen auch andere Kohlenwasserstoffe von jenem Siedepunkt ein und deren Sulfosäure giebt bei der Destillation kein Pseudocumol. Es scheint daher am besten, das reine Pseudocumol aus dessen Monobromverbindung oder durch Synthese zu bereiten.

Einstweilen beschreibt der Vf. zwei authentische Substitutionsproducte des Pseudocumols, welche von den correspondirenden Mesitylenverbindungen wesentlich verschieden sind.

Binitropseudocumol, $\Theta_8H_9(N\Theta_2)_2Br$, durch Lösen des Brompseudocumols in rauchender Salpetersäure bereitet. Aus siedendem Alkohol, worin es sehr schwer löslich ist, scheidet es sich meist als krystallinisches farbloses Pulver ab, selten in grösseren Nadeln. Schmelzpunkt 214—215°.

Bibrompseudocumol, $C_9H_{10}Br_2$. Durch Behandeln der Monobromverbindung mit 1 Aeq. Brom, Waschen der halbflüssigen Masse mit Natronlauge und Krystallisiren aus Weingeist, erhält man zuerst ziemlich viel der Tribromverbindung, hierauf beim Verdunsten der Mutterlauge eine flüssige Verbindung, welche höchst wahrscheinlich das Bibrompseudocumol ist.

---

2) Bildung des Silbersuperoxyds.

Wenn man nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 263) schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch einige Bunsen'sche Elemente elektrolysirt und dabei als positiven Pol eine Silberplatte anwendet, so bedeckt sich diese sofort mit amorphem schwarzen Silbersuperoxyd. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung durch das am genannten Pol frei werdende Ozon entsteht, denn wenn an Stelle der Silberelektrode eine von Platin genommen wurde, so merkte man starken Ozongeruch. Dasselbe Verhalten zeigt das Silber, wenn es als positive Elektrode für die Zersetzung von schwefelsaurem Natron dient. Ganz anders aber in salpetersaurem Kali; dann entsteht kein Superoxyd, sondern Silberoxyd, welches als hellbrauner Schlamm die Flüssigkeit erfüllt.

In einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz belegt sich das Silber mit weissem Ferrocyansilber und in einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit röthlich schwarzem krystallinischen Silberchromat, ganz frei von Superoxyd.

Diese Beobachtungen gaben dem Vf. Anlass, das Verhalten noch anderer Metalle unter ähnlichen Umständen zu prüfen und dabei stellten sich folgende Ergebnisse heraus (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 375).

Palladium, als positive Elektrode zweier Bunsen'schen Elemente in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, lief bunt an, später wurde die Oberfläche schwarz. Höchst wahrscheinlich PdO_2, denn es entwickelt mit Salzsäure Chlor, mit Oxalsäure Kohlensäure.

Blei giebt sofort Superoxyd, *Thallium* schwarzes Oxyd.

Osmium (poröses) geht in Osmiumsäure über. Wenn

statt der Säure Natronlauge angewendet wird, so nimmt die Lösung eine gelbe Farbe an und auf dem negativen Leiter schlägt sich Metall nieder. Salpetersäure entfärbt die Lösung unter Freiwerden von Osmiumsäure.

Ruthenium als Pulver verhält sich in Natronlauge ebenso. Die orangegelbe Lösung wird durch Salpetersäure schwarz gefällt und es riecht nach Ruthensäure.

Osmium-Iridium unter Natronlauge mit dem positiven Platinpol in Verbindung, wird sogleich zersetzt. Die orangegelbe Lösung wird schwarz gefärbt, zum Beweis, dass sie auch Ruthensäure enthält. Wenn man den in der Natronlauge ungelöst bleibenden Theil des Osm-Irids mit Königswasser behandelt, entsteht eine grüne, beim Erhitzen rothgelbe Lösung und aus dieser fällt Salmiak schwarzes Iridiumdoppelsalz.

---

3) Das neutrale kohlensaure Ammoniumoxyd

galt bis jetzt als in festem Zustande nicht darstellbar. Jüngst ist es aber E. Divers gelungen, dasselbe krystallisirt zu erhalten (Phil. Mag. [4] **36**, No. 241, p. 125).

Wenn man käufliches kohlensaures Ammoniak mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, so löst sich ein Theil und ein anderer hinterbleibt als Skelett in Gestalt einer mehligen halbkrystallinischen Masse; diese ist das neutrale Carbonat. Digerirt man es einige Tage in geschlossenem Gefäss mit der Ammoniakflüssigkeit und leitet unter äusserlicher Abkühlung noch einmal Ammoniakgas ein, so löst sich alles auf. Setzt man nun mehr käufliches Sesquicarbonat hinzu und erwärmt ein wenig, so löst sich letzteres auch auf und die klare Lösung wird beim Abkühlen mit ährenförmiger Krystallisation angefüllt, welche durchsichtig ist und kaum zu erkennen, durch die ganze Flüssigkeit vertheilt und dem Kieselfluorkalium ähnlich. Durch Schütteln des Gefässes lässt sich die Krystallmasse zusammenhäufen. Entfernt man sie aus der Mutterlauge und presst sie aus, so gewinnt man sie bei einiger Schnelligkeit in weichen Massen kleiner seidenglänzender Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser und in etwa 70 Volumen Weingeist lösen, aber überaus schnell

an der Luft sich zersetzen. Dabei verlieren sie ihren Glanz, entwickeln viel Ammoniak und werden anfangs feucht (indem sie Wasser abgeben), bald aber, namentlich nochmals abgepresst, zerfallen sie zu weissem Pulver des sauren Carbonats. Auch in verschlossenen Gefässen werden sie feucht.

Auch durch Behandeln einer Lösung des Sesquicarbonats mit Ammoniakgas kann man unter Abkühlung das neutrale Salz sich abscheiden lassen.

Im geschlossenen Rohr gelinde erhitzt, schmelzen die Krystalle und geben ein halbkrystallinisches feuchtes Sublimat. Die geschmolzene Masse erstarrt allmählich zu Prismen.

Behufs der Analyse traf der Vf. besondere Vorkehrungen, um das Salz möglichst schnell abzupressen und den glänzenden Kuchen in die Wägröhren zu schaffen. Die Ermittelung des Ammoniaks geschah durch Einfallenlassen in einen Ueberschuss titrirter Schwefelsäure und Rücktitrirung mit Soda, die der Kohlensäure durch Zersetzen mittelst Salzsäure und Wägen der Kohlensäure in einem Rohr mit Natronkalk.

Die Analysen ergaben

Kohlensäure .	37,43	38,44	39,84	38,15	39,15
Ammoniak .	28,59	—	28,21	27,85	26,50

Die Formel für $\dot{N}H_4\ddot{C} + \dot{H}$ oder $\mathrm{C}(NH_4)_2\Theta_3 . H_2\Theta$ verlangt

Kohlensäure	38,60
Ammoniak	29,82
Wasser	31,58

---

4) Bromsubstitute des Toluols.

Die Angaben Cannizzaro's, dass durch Einwirkung von Brom auf Toluol kein von Benzylbromid freies Bromtoluol zu erhalten sei, erklärt Fittig für unrichtig, da er in grossen Mengen dasselbe dargestellt habe (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 39).

Es muss nur bei der Bereitung das Toluol gut kühl gehalten werden und diese Vorsichtsmassregel scheint Cannizzaro nicht inne gehalten zu haben. Ferner erstarrt das bei 178—181° überdestillirte Bromtoluol, auch ohne fractionirter Destillation wiederholt unterworfen zu sein, vollständig in Frostmischung.

Wenn Bromtoluol lange Zeit mit Brom in Berührung bleibt, so wird allmählich noch 1 At. H substituirt und auch nur unvollständig, denn es bleibt viel monobromirtes Toluol unverändert. Das entstandene *Dibromtoluol*, $C_7H_6Br_2$, krystallisirt aus Weingeist in langen farblosen Nadeln von 107 bis 108° Schmelzpunkt und 245° Siedepunkt, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht sich lösen und durch weingeistige Kalilösung nicht angegriffen werden. Aus letzterer Thatsache folgt, dass die 2 At. Br 2H des Benzolrestes substituiren = $C_6H_3Br_2 . CH_3$.

Tribromtoluol konnte bei gewöhnlicher Temperatur nicht gewonnen werden.

Es scheint mit Zunahme der Methylatome, die mit dem Benzolrest zu Kohlenwasserstoffen copulirt sind, die Leichtigkeit der Bromirung der letzteren zuzunehmen. Während das Benzol nur sehr langsam 1 At. Br aufnimmt, geht das Toluol ziemlich schnell in Monobromtoluol über, aber träge in Dibromtoluol; dagegen verbindet sich das Xylol schnell mit Brom zu Dibromxylol und die dreifach methylirten Kohlenwasserstoffe, Mesitylen und Pseudocumol, nehmen mit grösster Leichtigkeit 3Br auf.

Berichtigungen.

Bd. **105** S. 155 Z. 31 lies C_{10}*) **120**
„ 32 „ H_{16} **16**
„ 33 „ **188**
„ 37 „ $C_{10}H_{16}$ oder C_5H_8.
„ 157 „ 2 v. u. C_5H_8, $C_{10}H_{16}$.
„ 158 „ 3 v. o. $C_{10}H_{16}$.

Die Formeln sind entnommen der Abhandlung: Scheikundig onderzoek omtrent de aetherische olie en de vergiftige stof van den wortel van Cicuta virosa. Groningen. Wolters. 1868.

*) C = 12.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1868.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND CIII—CV.

Die fetten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu . . . .

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1869.

ERSTER BAND.

NEBST EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND SECHSTER BAND.

NEBST EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des hundert und sechsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber die Farbstoffe der Rhamnusbeeren.

Von

W. Stein.

Zweiter Theil*).

Das Rhamnin ist, wie früher angeführt wurde, sehr leicht spaltbar und das hierbei entstehende Rhamnetin findet sich schon abgespalten neben ersterem und Rhamningummi in den olivenfarbigen Rhamnusbeeren vor. Ich habe sowohl das durch Spaltung erhaltene, als das direct aus den Beeren gewonnene untersucht. Die grösste Schwierigkeit, welche bei derartigen Untersuchungen zu überwinden ist, besteht, wie bekannt, in der vollkommenen Reindarstellung der Substanzen. Welche Verunreinigungen im vorliegenden Falle zu entfernen waren, erhellt aus dem ersten Theile meiner Arbeit. Die weingeistige Lösung des rohen Rhamnetins wurde deshalb zuerst mit Bleizucker versetzt, so lange noch ein missfarbiger Niederschlag entstand; das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, nochmals filtrirt und durch Wasser portionenweise gefällt, damit durch Analysirung der einzelnen Portionen die Reinheit erkannt werden konnte. Nach dem Trocknen wurde mit Schwefelkohlenstoff oder mit Benzin ausgekocht. Einzelne Proben wurden überdies schliesslich portionenweise in kochendem Alkohol gelöst, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass sie fettfrei waren; denn die Entfettung hatte sich als nothwendig erwiesen, obgleich, wie schon früher angegeben worden ist, die Beeren selbst mit Petroleumäther ausgekocht waren. Obgleich es nun selbstverständlich ist, dass ein Rückhalt an Fett die Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff vergrössert, will ich doch nicht unterlassen, die Analyse einer

*) Dies. Journ. **105**, 97.

nicht entfetteten Probe voranzustellen: 0,153 = 0,3485 CO_2 und 0,0825 HO, d. i. C 62,120 und H 5,958 p.C.

Wie schwierig es indessen ist, das Fett vollständig zu entfernen, geht aus den nächstfolgenden Analysen hervor. Das Präparat war mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht worden. Der gelöste Antheil a wurde durch Schwefelkohlenstoff entfettet. Der ungelöste Antheil b wurde ohne weiteres und unter gleicher Behandlung beim Trocknen analysirt.

a) 0,1585 = 0,349 CO_2 und 0,068 HO.

b) 0,187 = 0,407 CO_2 und 0,070 HO.

In 100.	a.	b.
C	60,051	59,677
H	4,766	4,181

In einem anderen Falle hatte ich eine ätherische Lösung des bereits auf gewöhnliche Weise entfetteten Rhamnetins durch Schwefelkohlenstoff gefällt, was mir indessen später nicht wieder gelang, und den in der schwefelkohlenstoffhaltigen Flüssigkeit gelösten Antheil a, sowie den ausgefällten b analysirt. Letzterer erwies sich nicht frei von Stickstoff und enthielt eine Spur Schwefel.

In 100.	a.	b.
C	61,032	58,635
H	4,264	3,837

Der Antheil a enthielt offenbar die ganze noch in dem ursprünglichen Präparate zurückgehaltene Menge an Fett.

Alle bis jetzt angeführten Proben waren im Schiffchen ausgetrocknet und b hatte dabei etwas über 1,5 p.C. Wasser verloren. Dennoch zeigte es, wie man sieht, die Zusammensetzung, welche Hlasiwetz für ein aus weingeistiger Salzsäure beim Abdestilliren des Weingeistes ausgefallenes Quercetin fand. Es würde dies für mich nur eine willkommene Bestätigung der Identität von Rhamnetin und Quercetin sein, wenn ich nicht bei allen meinen übrigen Analysen, mit einer einzigen Ausnahme, stets mehr als 4 p.C. Wasserstoff gefunden hätte. Ich erhielt nämlich in 100 Th., bei 160—170° getrocknet, von

	1*).	2.	3.	4.
C	60,528	60,542	60,883	60,994
H	3,911	4,013	4,014	4,166

*) Diese Probe war bis zum Schmelzen erhitzt worden.

Das Mittel aus diesen Analysen ist C 60,736, H 4,026.

In fünf anderen Analysen, wo ich mit der Temperatur beim Trocknen nicht so hoch gegangen war, erhielt ich die Wasserstoffmengen von 4,181 bis 4,766, während die Kohlenstoffzahlen von 59,677 bis 60,528 schwankten. 61 p.C. Kohlenstoff, oder noch mehr, erhielt ich nur in drei Fällen, wo aber die vollständige Entfettung zweifelhaft war. Die Zahlen, welche Schützenberger in seiner neuesten Arbeit anführt (Annal. de Chim. et Phys., sept. 1868, p. 118 ff.), erscheinen mir daher, wenn nicht ausser dem von mir beobachteten noch ein zweites Rhamnetin existirt, zu hoch.

Im Uebrigen sind die obigen Zahlen keineswegs unvereinbar mit den für das Quercetin gefundenen, und die Identität beider Stoffe darf, glaube ich, um so unbedenklicher ausgesprochen werden, da dieselben in ihrem übrigen Verhalten keinerlei ins Gewicht fallende Verschiedenheiten zeigen.

Das Verhalten des Rhamnetins beim Schmelzen mit Kalihydrat fand ich, der äusseren Erscheinung nach, vollkommen mit dem Quercetin übereinstimmend, und aus der geschmolzenen Masse stellte ich Phloroglucin und Quercetinsäure mit allen von Hlasiwetz angegebenen Eigenschaften, leider jedoch in zu geringer Menge dar, um sie der Analyse unterwerfen zu können. Wichtiger als die Elementaranalyse erscheint mir überdies die Mengenbestimmung beider Producte, welche aber sehr schwierig und wohl auch für das Quercetin noch nicht ausgeführt ist.

Als ein Nebenproduct der Schmelzung des Quercetins hat Hlasiwetz das Alphaquercetin erhalten. Auch ich erhielt ein äusserlich mit der Beschreibung dieses Körpers übereinstimmendes Product. Es färbte sich dieses aber mit Kalilösung nicht grün und enthielt mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als das von Hlasiwetz, nämlich C 63,486, H 5,646; wonach es mit dem Quercetin homolog sein könnte.

Die Löslichkeit des Rhamnetins in kochendem Alkohol fand ich im Maximum wie 1 : 58,5 (die Lösung war durch Kochen bereitet und dann kochend abgedampft bis sich Rhamnetin ausschied). Für das Meletin (Quercetin) fand ich früher 1 : 18,2. Damals hatte ich indessen den Alkohol nur mit

einem Ueberschusse des Meletins gekocht. Wenn ich nun eine ähnlich bereitete Lösung ebenfalls bis zur beginnenden Ausscheidung von Meletin verdampfte, so war das Verhältniss sogar nur 1 : 9.

Die ätherische Lösung, welche der alkoholischen ähnlich, doch in der Kälte hergestellt war, zeigte für das Rhamnetin ein Lösungsverhältniss im Maximum von 1 : 76. Für Meletin fand ich 1 : 65. Wasser hatte bei längerem Kochen $^1/_{2118}$ Rhamnetin und von Meletin $^1/_{2107}$ aufgenommen *).

Auch ich habe, wie Schützenberger, die Beobachtung gemacht, dass ein Theil des Rhamnetins leichter, ein anderer schwieriger in Alkohol und Aether löslich ist. Aber das Rhamnetin ist nicht der einzige Körper, welcher ein solches Verhalten zeigt. Ich habe es beim Bixin, Morindin, Melin und Meletin, andere haben es bei anderen Stoffen wahrgenommen. Obgleich ich nicht glaube, eine für alle Fälle genügende Erklärung geben zu können, so ist es mir nach meinen Erfahrungen doch nicht zweifelhaft, dass 1) der Grad der Reinheit und 2) der Grad der Dichtheit eine wichtige Rolle dabei spielen. Ich habe sehr häufig ganz deutlich gesehen, wie die Löslichkeit abnahm in dem Maasse als der Stoff reiner wurde und allgemein bekannt ist, dass solche Körper, einmal vollständig getrocknet, sich weit schwieriger als im Momente ihrer Ausscheidung lösen. Beweis u. a. der in der Anmerkung mitgetheilte Fall, sowie das Rhamnetin selbst, welches nach seiner Ausscheidung aus alkoholischer Lösung durch Wasser, im noch feuchten Zustande sich in Alkohol auffällig leicht wieder löst. Uebrigens scheinen die quantitativen Versuche, welche ich aus Veranlassung der Be-

*) In einer früheren Arbeit über das Melin habe ich für dieses eine Löslichkeit in kaltem Wasser gefunden von 1 : 10941, während die Löslichkeit in kochendem Wasser 1 : 158 ist. Dieser sehr bedeutende Unterschied hat jedenfalls Veranlassung gegeben, dass in Gmelin's Handbuche bei der ersten Zahl sich ein Fragezeichen befindet. Die Sache hat aber ihre Richtigkeit, insofern als durch Digestion des Melins mit kaltem Wasser nur eine Spur gelöst wird. Die Zahl selbst beruht dagegen auf einem Schreibfehler, denn anstatt 10941 sollte es 19327 heissen.

merkung Schützenberger's angestellt habe, darauf hinzuweisen, dass *das Löslichkeitsverhältniss* nicht oder kaum verschieden und nur *das Zustandekommen der Lösung* erschwert ist. Es löste sich nämlich 1 Th. schwer lösliches Rhamnetin in 76 Aether, während es mir nicht gelang, mehr als 1 Th. leicht lösliches in 90,5 Aether zu lösen. Von Alkohol bedurfte das schwer lösliche Rhamnetin 61,6, das leicht lösliche nur 58,5.

In Schwefelkohlenstoff fand ich das Rhamnetin in geringer Menge; noch weniger in Chloroform und beinahe gar nicht in Benzin löslich.

Beim Erhitzen verhielt es sich ganz so wie Quercetin; ebenso gegen Chlorkalk *), Eisenchlorid, essigsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd und Natronlauge. Auch eine andere, interessante Erscheinung ist beiden gemeinsam. Wenn nämlich wenig Rhamnetin mit viel Zucker, etwas gelöschtem Kalk und destillirtem Wasser erhitzt und dann filtrirt wird, so zeigt das Filtrat im durchgehenden Lichte eine gelbe, im zurückgeworfenen eine schön grüne Farbe und ebenso verhält sich Meletin. Auch die Lösung beider in Essigsäurehydrat zeigt einen ähnlichen Dichroismus auf Zusatz geringer Mengen einer Thonerdeverbindung, welche durch Essigsäure nicht gefällt wird; desgleichen die Lösung im Weingeist allein oder Weingeist mit Salzsäure auf Zusatz von Thonerdesalz. Alkalische Kupferlösung schien dagegen von Rhamnetin schneller reducirt zu werden, als von Meletin.

Wenn man nun den angeführten Verschiedenheiten einen grösseren Werth beizulegen geneigt ist, als ich, so kann man das Rhamnetin allerdings nicht für identisch mit dem Meletin halten; es ist aber wenigstens als isomer damit anzusehen

Das *Rhammingummi*, welches sich neben dem Rhamnetin bei der Spaltung des Rhamnins bildet und schon fertig in den olivenfarbigen Beeren vorkommt, wird im Vacuum getrocknet als gummiartiger, gelblich gefärbter Rückstand erhalten, welcher bis auf 100⁰ erhitzt sich braun färbt und einen bitteren Geschmack annimmt, auch nach *Caramel* riecht. Derselbe

*) Vergleiche den ersten Theil dieser Arbeit.

ist im Wasser und wässerigem Weingeist löslich, in kaltem Aether und absolutem Alkohol scheinbar unlöslich. Weder die wässerige, noch die weingeistige Lösung werden durch Bleizucker oder Bleiessig gefällt. Schützenberger hat diesen Körper sehr süss schmeckend erhalten, was mir nicht gelungen ist. Auch wenn ich die Lösung in Wasser längere Zeit stehen und sehr langsam verdunsten liess, dann wieder löste etc., blieb die Substanz geschmacklos. Da indessen Schützenberger grössere Mengen davon zu seiner Verfügung hatte, so kann ein Irrthum nicht vorliegen und man wird bis auf weiteres annehmen müssen, dass dieser Körper süss schmeckend und geschmacklos vorkommen kann. Der letztere hat die allergrösste Aehnlichkeit mit dem früher von mir untersuchteu Melinzucker, welcher deshalb auch besser als Melingummi bezeichnet wird.

Bei der Spaltung des Rhamnegins erhielt Schützenberger 42,79 p.C. Rhamnetin aus demselben. Ich erhielt mit Rhamnin folgende Zahlen:

1) 0,530 Rhamnin = 0,186 Rhamnetin,
2) 0,640 Rhamnin = 0,228 Rhamnetin.

In beiden Fällen war die Spaltung mit Rhamninferment bewirkt worden.

3) Bei Spaltung einer, bedauerlicherweise nicht gewogenen Menge Rhamnin mit verdünnter Schwefelsäure wurden erhalten: Rhamnetin 0,379 und bei 80⁰ getrocknetes Gummi 0,651.

In Procenten des Rhamnins ausgedrückt, betragen die Mengen

	1.	2.
des Rhamnins	35,09	35,6.

Von 100 Th. der Producte beträgt

	3.
das Rhamnetin	36,8.

Wenn nun auch die von mir erhaltenen Zahlen mit denen von Schützenberger nicht übereinstimmen, so beweisen beide zusammengenommen doch unzweifelhaft, dass aus dem Rhamnin durch Spaltung viel weniger Rhamnetin erhalten wird, als Quercetin aus Melin oder Quercitrin, d. h. dass das

Rhamnin ein Plyglucosid ist*). Hieraus und aus der amorphen Beschaffenheit des Rhamningummi erklären sich die Verschiedenheiten in den Eigenschaften des Rhamnins mit dem Quercitrin und dem Melin.

Was die Zusammensetzung betrifft, so weisen die Analysen von Schützenberger, wie die meinigen, deren später noch Erwähnung geschehen wird, nach, dass das Rhamningummi nicht den Kohlehydraten angehört, wie ich es früher schon für den analogen Spaltungskörper des Melins und Quercitrins angenommen habe. Hlasiwetz hat zuerst durch die Analyse des krystallisirbaren Quercitrinzuckers den factischen Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht geliefert und sich dahin ausgesprochen, dass es wohl Quercitrine mit verschiedenen Zuckerarten geben werde. Dies ist gewiss richtig, wenn man die zur Melingruppe gehörigen Körper als Quercitrine bezeichnet und es liefert das Rhamnin dafür ein recht schönes Beispiel. Es ist indessen nicht so zu verstehen, als ob das Quercitrin bei gleichen Eigenschaften das eine Mal einen anderen Zucker enthalte, als das andere Mal.

Durch den Umstand, dass mehr als 1 At. Rhamningummi mit 1 At. Rhamnetin in dem Rhamnin vereinigt sind, entfernt sich dessen Zusammensetzung von der des Quercitrins. Dasselbe kann daher nicht, wie ich am Schlusse des ersten Theils meiner Arbeit noch glaubte, isomer mit Quercitrin sein und muss mehr Wasserstoff- als Sauerstoffatome enthalten. In der That sind auch die Zahlen für die Wasserstoffprocente grösser als beim Quercitrin. Ich nehme jedoch zur Zeit noch Anstand, eine Formel dafür vorzuschlagen.

Die Analyse des Rhamningummi ist aus demselben Grunde schwierig, welchen ich schon bei dem Melingummi erörtert habe. Es lässt sich indessen seine Zusammensetzung aus der des Rhamnetins in Verbindung mit dem Mengenverhältnisse

---

*) Da zur Zeit nicht mehr bezweifelt werden kann, dass die Glieder der Melingruppe bei ihrer Spaltung eine der Zusammensetzung nach dem Mannit ähnliche Verbindung liefern, so werden sie nach Hlasiwetz's Vorschlag am zwekmässigsten Mannide oder vielleicht besser, weil weniger leicht zu Verwechselungen Anlass bietend, Dulcoside genannt.

des letzteren bei der Spaltung, wie ich glaube, mit mindestens ebenso grosser Sicherheit berechnen, als durch Analyse finden.

Das Mittel aus meinen Versuchen 1 und 2 ergiebt für 100 Rhamnin 35,348 Rhamnetin. Darin sind enthalten $\frac{60,736 \times 35,348}{100}$ Kohlenstoff und $\frac{4,026 \times 35,348}{100}$ Wasserstoff. Zieht man die Producte von den entsprechenden Procenten des Rhamnins ab, so erhält man C 32,848, H 4,040 für 64,652 wasserfreies Rhamningummi und demnach für 100: C 50,805, H 6,250. Eine bei 110° getrocknete Probe hat mir Folgendes ergeben: 0,1885, Asche 0,004, Wasser 0,045, CO_2 0,332, HO 0,108; für 100 Th. also C 50,305, H 6,666 = $C_{12}H_{20}O_8$.

Bei 90° getrocknete Proben haben mir geliefert in 100 Th.

	1.	2.
C	45,406	46,231
H	7,502	7,104

Nr. 1 = $C_{12}H_{22}O_9$.

Zum Schlusse sind nun noch einige Worte über die Zusammensetzung des Xanthorhamnins (Rhamnegins) und über das unlösliche Rhamnin Lefort's zu sagen.

Wenn Gellatly für sein Xanthorhamnin dieselben procentischen Zahlen gefunden hat, wie Lefort und Schützenberger für das Rhamnegin, welche von den meinigen abweichen, während die verschieden benannten Stoffe zweifellos dieselben sind, so möchte ich den Grund der Abweichung in einem verschiedenen Wassergehalte der Substanzen suchen. Ich habe jedoch im ersten Theile meiner Arbeit angeführt, dass das Rhamnin anfänglich reichlich Stickstoff enthalten habe, welcher nur durch wiederholte Reinigung bis auf eine Spur sich habe entfernen lassen. Dieses stickstoffhaltige Rhamnin hat mir ebenfalls niedrigere Kohlenstoffzahlen gegeben und zwar ein Mal 50,2, ein anderes Mal 52,896 p.C.

Was aber das „unlösliche Rhamnin“ von Lefort betrifft, welches auch Schützenberger noch aufrecht erhält, so muss ich bezweifeln, dass es eine selbstständige Art von Rhamnusfarbstoff darstellt. Ich habe nämlich einen Theil des Materials zu den von mir angeführten Analysen des Rhamnetins auf dieselbe Weise gewonnen, wie Lefort es für

sein Rhamnin vorschreibt, und wäre wohl dabei auf dieses aufmerksam geworden, sofern es wirklich existirt. Ich habe aber das rohe Rhamnetin, wie früher beschrieben, gereinigt, und zweifle nicht, dass bei einer solchen Behandlung auch das unlösliche Rhamnin von Lefort sich reinigen lassen wird.

II.

Trauben-Analysen.

Von

Dr. Alexander Classen.

Die analysirten sehr reifen Trauben:

I. Franken oder Oesterreicher,
II. Weisse Gutedel,
III. Rothe Gutedel,

waren im September 1868 auf dem Traubenmarkte zu Kreuznach gekauft.

Von I gaben 1574 Grm., von II 1580 Grm., von III 1576 Grm. rohe Trauben, nach Abfall der Stengel, je 1500 Grm. abgepflückte Traubenkörner; die Stengel betrugen also im Durchschnitt 4 p.C.

Es ergaben 1500 Grm. Traubenkörner beim Pressen durch mittelfeine Leinwand von

I 865,5
II 951
III 1032 Grm. Saft;

von 1000 Grm. Traubenkörnern wurden also an Saft gewonnen:

I. 577 Grm.
II. 634 „
III. 688 „

Derselbe enthielt in 10000 Th.:

	I.	II.	III.
Feste Bestandtheile bei 100° C. .	1644	1897	2046
Traubenzucker	1499	1624	1740
Freie Säure	72	68	48
Asche	27,83	30,95	40,08

Der Traubenzucker wurde mit Kupferlösung titrirt, die auf reinen Traubenzucker in ihrer Stärke geprüft worden

war. Die freie Säure wurde mit titrirter Kalilösung bestimmt und als Aepfelsäure berechnet.

Aschenbestandtheile in 10000 *Th. Most:*

	I.	II.	III.
Chlor	0,11	0,23	0,24
Schwefelsäure .	1,02	1,78	1,68
Phosphorsäure .	4,64	5,00	5,63
Kieselsäure . .	0,76	0,45	0,66
Kali	17,88	20,54	28,64
Natron	0,12	0,36	0,58
Magnesia . . .	1,32	0,88	1,05
Kalk	1,84	1,44	1,22
Eisenoxyd . . .	0,09	0,15	0,20
Manganoxyd . .	0,05	0,12	0,18
	27,83	30,95	40,08

In 100 Th. Asche sind demnach enthalten:

	I.	II.	III.
Chlor	0,39 p.C.	0,74 p.C.	0,59 p.C.
Schwefelsäure .	3,67 „	5,75 „	4,19 „
Phosphorsäure .	16,67 „	16,16 „	14,05 „
Kieselsäure . .	2,73 „	1,45 „	1,65 „
Kali	64,25 „	66,37 „	71,45 „
Natron . . .	0,43 „	1,16 „	1,44 „
Magnesia . .	4,74 „	2,84 „	2,62 „
Kalk	6,61 „	4,65 „	3,05 „
Eisenoxyd . .	0,32 „	0,48 „	0,40 „
Manganoxyd .	0,18 „	0,39 „	0,45 „

Aachen, 9. December 1868.

III.

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Von

Adolf Lieben.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Novbr. u. Decbr. 1867.)

I. Abhandlung.

Untersuchungen über den gechlorten Aether und seine Derivate.

Meine Untersuchungen haben zu dem überraschenden Resultate geführt, dass die 2Cl, die in dem ersten Product der

Einwirkung von Chlor auf Aethyläther enthalten sind, nicht symmetrisch zwischen die zwei Aethylradicale des Aethermoleküls vertheilt sind, wie nach der gewöhnlichen Vorstellung zu erwarten war, sondern dass sie beide in einem einzigen Aethylradical enthalten sind. Daraus ergab sich auch die Nothwendigkeit, die früher übliche Nomenclatur abzuändern und das erwähnte erste doch 2Cl enthaltende Substitutionsproduct des Aethers mit *Bichloräther* zu bezeichnen.

Darstellung und Eigenschaften des Bichloräthers.

Die Darstellung des Bichloräthers ist zwar etwas zeitraubend, bietet aber keine Schwierigkeiten. Da die Einwirkung des Chlors auf Aether ziemlich heftig ist und leicht an dem Punkte, wo das Chlor in den Aether eintritt, Feuererscheinung eintreten kann, so ist es zweckmässig, am Beginne der Operation den Aether auf 0° zu kühlen. Unter diesen Umständen wird das Chlor zunächst nur absorbirt und die Einwirkung beginnt erst nach einigen Stunden. Der Aether (natürlich rein und vollkommen wasserfrei) befindet sich dabei in einem Kolben oder einer Flasche, die durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen ist. Auf der einen Seite tritt das vorher gewaschene und getrocknete Chlorgas ein, auf der anderen erhebt sich eine mit angeblasenen Kugeln versehene Aufsteigröhre oder ein umgekehrter Liebig'scher Kühler, um den fortgerissenen Aetherdampf zu verdichten und rückfliessen zu lassen. Man lässt allmählich die Temperatur des Aethers auf die gewöhnliche Temperatur steigen und kühlt blos zeitweise durch Zusatz von kaltem Wasser oder von etwas Schnee, wenn der Aether sich durch die chemische Einwirkung stark erwärmt, wie dies namentlich bei raschem Chlorstrom zeitweise eintritt. Nach einiger Zeit (die Länge der Zeit hängt von der Menge des angewandten Aethers ab, also bei 1 Kilogrm. Aether etwa nach 10 Stunden) unterbreche ich die Einwirkung des Chlors und unterwerfe das Product der Destillation aus dem Wasserbade. Ich wende das Wasserbad an, obgleich der Bichloräther nicht unter 140° siedet, weil derselbe sich beim Sieden etwas zersetzt und daher zweckmässigerweise nicht allzuoft zum Sieden erhitzt werden

darf. Man erhält ein wasserhelles farbloses Destillat und eine gebräunte Flüssigkeit als Rückstand im Wasserbade.

Das Destillat wird wieder in derselben Weise wie früher der Einwirkung des Chlorgases unterworfen. Nach einiger Zeit wird die Operation wieder unterbrochen und das Product aus dem Wasserbade destillirt. Der gebräunte Rückstand wird mit dem früheren, der unterdessen in einer wohlschliessenden Flasche aufbewahrt worden sein muss, vereinigt, das wasserhelle Destillat neuerdings der Chloreinwirkung unterworfen u. s. w. In dieser Weise, abwechselnd mit Chlor behandelnd und destillirend, fährt man so lange fort, bis bei der Destillation im Wasserbade nichts mehr übergeht. Die vereinten Rückstände der successiven Destillationen im Wasserbade stellen eine rauchende dunkle Flüssigkeit dar. Dieselbe wird nun aus dem Oelbade destillirt, wobei es zweckmässig ist, etwas Platinblech in die Retorte zu bringen, und die Destillation wird unterbrochen, sobald ein in die Dämpfe tauchendes Thermometer 136° zeigt. Der dunkle Rückstand, der zum grossen Theil aus Bichloräther besteht, wird aufbewahrt und das farblose wasserhelle Destillat, das nichts anderes als ein Gemenge von Aether mit Bichloräther darstellt, neuerdings mit Chlorgas behandelt. Nach mehrstündiger Einwirkung wird das Product wieder wie oben aus dem Oelbade bis 136° destillirt, der dunkle Rückstand mit dem Hauptrückstande vereinigt und das Destillat einer neuen Behandlung mit Chlor unterworfen. Gewöhnlich ist in diesem Stadium die Menge des Destillats schon so sehr verringert, dass es nicht nöthig ist, die Reihe der Operationen, d. h. der abwechselnden Chloreinwirkung und Destillation weiter fortzusetzen.

Bei der letzten Behandlung mit Chlor streicht bald das Chlorgas unverändert durch den Aether und erfüllt sowohl die Aetherflasche wie die folgenden Theile des Apparats mit grünlicher Atmosphäre. Man unterbricht dann die Einwirkung. Die braunschwarze Flüssigkeit, die durch Vereinigung der bei 136° gebliebenen Destillationsrückstände erhalten worden ist, wird dann der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil destillirt zwischen 140 und 147°

und stellt mehr oder minder reinen Bichloräther dar. Während der Destillation entweicht etwas Chlorwasserstoff, die siedende Flüssigkeit bräunt sich und man erhält stets farblose wasserhelle Destillate zugleich mit schwarzen Destillationsrückständen, die, wenn sie einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt waren, auch eine etwas dickliche Consistenz annehmen. Es ist mir niemals gelungen, ein Product von völlig constantem Siedepunkt zu erhalten. Auch findet man bei den Analysen der bei 140—145° übergehenden Hauptfraction meist etwas mehr Kohlenstoff als der Formel des Bichloräthers entspricht. Aller dieser Umstände wegen habe ich besondere Sorgfalt darauf gewendet, mich zu überzeugen, dass die bei der Analyse erhaltenen Zahlen nicht blos zufällig der Formel des Bichloräthers entsprechen, dass hier kein Gemenge, sondern eine wohlcharakterisirte bestimmte Substanz vorliegt. Ich habe deshalb dieselbe als rein oder annähernd rein betrachtete Substanz wiederholten Destillationen unterworfen und nach jeder Destillation das Destillat analysirt. Es zeigte sich, dass weder Siedepunkt noch Zusammensetzung durch die Destillation erheblich verändert werden, trotz der dabei eintretenden Bräunung der siedenden Flüssigkeit; nur nimmt allerdings durch den Einfluss wiederholter Destillationen der Kohlenstoffgehalt langsam zu. Die Zersetzung durch Destillation ist also keine beträchtliche und damit der Zweifel beseitigt als ob die untersuchte Substanz nur ein Zersetzungsproduct sei. Ich habe mich andererseits durch fractionirte Destillation und Analyse der unter 140° übergehenden Partien überzeugt, dass dieselben nur ein Gemenge von Aether und Bichloräther sind.

Wenn man bei der Darstellung des Bichloräthers in der angegebenen Weise verfährt, so entsteht fast kein Quadrichloräther von Malaguti und man erhält eine gute Ausbeute.

Noch sei erwähnt, dass während der ganzen Dauer der Darstellung so wie bei der Aufbewahrung das Product sorgsam vor Feuchtigkeit geschützt werden muss, da es durch Wasser Zersetzung erleidet.

Die Analyse eines Products, das nicht öfter destillirt

worden war als zur Reindarstellung unbedingt nöthig erschien, gab folgende der Formel $C_4H_8Cl_2O$ entsprechende Zahlen:

0,3311 Grm. Substanz lieferten 0,4077 Grm. Kohlensäure und 0,1745 Grm. Wasser.

0,464 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kalk 0,9175 Grm. Chlorsilber und 0,0063 Grm. Silber.

100 Th. enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	33,57	33,58
Wasserstoff	5,59	5,86
Chlor	49,65	49,36
Sauerstoff	11,19	—
	100,00	

Die analysirte Substanz ist demnach Bichloräther. Man erhält meist bei den Analysen minder gut stimmende Zahlen als die eben angeführten; namentlich pflegt man für den Kohlenstoff etwas zu viel zu finden. Derartige Abweichungen, welche auf schwer zu trennende Verunreinigungen hindeuten, können jedoch den schon angeführten Thatsachen gegenüber keinen Zweifel an der Existenz oder Zusammensetzung des Bichloräthers erregen. Jedenfalls sind die im Folgenden zu beschreibenden zahlreichen Derivate geeignet, in dieser Hinsicht auch den letzten Zweifel schwinden zu lassen. Auf Bestimmung der Dampfdichte musste wegen der Zersetzbarkeit der Substanz bei höherer Temperatur verzichtet werden. Das *specifische Gewicht* bei 23° wurde gleich 1,174 gefunden. Der Siedpunkt liegt bei 140—145°.

Der Bichloräther stellt eine farblose wasserhelle Flüssigkeit dar, die mit leuchtender grüngesäumter Flamme brennt und einen scharfen an Salzsäure erinnernden Geruch besitzt. Er reagirt neutral, aber der auf blauem Lakmuspapier gemachte Fleck wird an der Luft (wohl durch Einwirkung der Feuchtigkeit) schnell roth.

Wasser zersetzt den Bichloräther sehr leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildet sich Salzsäure und die wässerige Lösung nimmt zugleich einen einigermaassen an Aldehyd erinnernden, aber doch viel schärferen und reizenderen Geruch an. Wenn man die wässerige Lösung destillirt, so tritt der erwähnte charakteristische Geruch bei den flüch-

tigsten Fractionen am stärksten hervor; dieselben werden auch wie Aldehydlösungen durch Kali verharzt und geben mit ammoniakalischem Silbernitrat einen Silberspiegel. Trotzdem ist bestimmt kein Aldehyd darin enthalten. Der Siedepunkt der flüchtigsten Fraction sinkt auch bei wiederholter fractionirter Destillation kaum unter 80° und wenn man dieselbe mit Aether mengt und Ammoniak einleitet, so erhält man keine Spur Aldehydammoniak. Ich werde später ausführlicher auf die Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser zurückkommen. Hier sei nur noch erwähnt, dass wenn man den Bichloräther mit Kalilauge statt mit Wasser behandelt oder Kali zusetzt, nachdem man zuerst mittelst Wasser den Bichloräther zersetzt hat, in beiden Fällen eine sehr energische Reaction eintritt. Die Flüssigkeit schwärzt sich, es scheidet sich Chlorkalium zugleich mit etwas harzartiger Masse aus, und, wenn man destillirt, erhält man *Alkohol* im Destillat. Im alkalischen Destillationsrückstand konnte Essigsäure nachgewiesen werden.

Mit dem Bichloräther isomere Körper.

Man kennt zwei mit dem Bichloräther isomere Körper. Der eine ist das *Aethylidenoxychlorür*, das ich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd erhalten habe *), der andere ist das von d'Arcet durch Einwirkung von Chlor auf rohes ölbildendes Gas dargestellte *Chlorätheral* **).

Ersterer Körper siedet bei 116—117° und destillirt ohne Bräunung und ohne Zersetzung; auch sein spec. Gew. ist geringer als das des Bichloräthers. Die Constitution des Aethylidenoxychlorürs kann bei dem Umstande, dass es durch eine einfache Reaction aus Aldehyd entsteht und bei Zerlegung mit Wasser wieder glatt Aldehyd liefert, nicht zweifelhaft sein. Es hat durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure eine theilweise Ersetzung des Sauerstoffs im Aldehyd durch Chlor stattgefunden, und da ein Atom Sauerstoff (O = 16) untheilbar ist, so mussten um die Bildung eines zwischen Aldehyd und Aethylidenchlorür intermediären Products mög-

*) Compt. rend. t. **56**, p. 662. 1858.

) Ann. de chim. et de phys. t. **66. 1837.

lich zu machen zwei Moleküle Aldehyd an der Reaction Theil nehmen. Das Aethylidenoxychlorür muss demnach durch die rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O = \begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right. \\ O \\ C\left\{\begin{matrix} Cl \\ H \\ CH_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

ausgedrückt werden.

Was das d'Arcet'sche Chlorätheral betrifft, so hat zuerst Regnault die Vermuthung ausgesprochen, dass dasselbe nicht sowohl aus dem Aethylengas als vielmehr aus beigemengtem Aetherdampf durch Einwirkung von Chlor entstanden sei. Seither findet man das Chlorätheral in den meisten Handbüchern als einfach gechlorten Aether aufgeführt und diese Meinung hat sich so sehr Geltung verschafft, dass selbst, nachdem ich durch Einwirkung von Chlor auf Aether das wirkliche erste Substitutionsproduct dargestellt und beschrieben hatte, in neuen Lehrbüchern das d'Arcet'sche Chlorätheral ohne weiteres mit dem von mir dargestellten Bichloräther für identisch erklärt wird. Ich halte diese Identificirung für unzulässig. Das Chlorätheral zeigt nach d'Arcet einen constanten Siedepunkt bei 180°, also um circa 38° höher als der Bichloräther. Während ferner der letztere Körper sich beim Sieden bräunt und theilweise zersetzt, so erwähnt nicht nur d'Arcet nichts ähnliches bei seinem Chlorätheral, sondern führt sogar eine genau stimmende Dampfdichtenbestimmung an, die er damit ausgeführt. Der Geruch des Bichloräthers ist scharf und greift selbst die Augen an, während das Chlorätheral einen süsslich ätherartigen Geruch besitzen soll.

So unvollständig nun auch die Beschreibung des Chlorätherals ist, so sind doch alle Eigenschaften, die d'Arcet angiebt, von denen des Bichloräthers verschieden. Man kann demnach nur annehmen entweder, wenn man die Richtigkeit der Resultate d'Arcet's bezweifeln will, dass er überhaupt keinen bestimmten Körper, sondern ein bei 180° siedendes

Gemenge in Händen gehabt habe, das zufällig jener Zusammensetzung entsprach, oder, dass das Chlorätheral ein mit dem Bichloräther und mit dem Aethylidenoxychlorür *isomerer* Körper ist. Die Existenz eines solchen isomeren Körpers scheint mir von vorn herein wahrscheinlich und wenn man das Chlorätheral als *Aethylenoxychlorür* betrachtet, so wäre auch seine Bildungsweise aus Aethylen und Chlor bei Gegenwart von Feuchtigkeit nicht schwer zu begreifen. Die Constitution des Chlorätherals würde im Sinne dieser Voraussetzung durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2 \end{matrix}\right. \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2Cl \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O$$

auszudrücken sein.

Ueber die Constitution des *Bichloräthers* geben die folgenden Untersuchungen wenigstens theilweisen Aufschluss. Sie haben zu der rationellen Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

geführt, welche die Verschiedenheit des Bichloräthers von den eben besprochenen zwei isomeren Substanzen erklärt.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Bichloräther.

Ich habe diese Reaction so wie das dabei entstehende erste Product, den *Aethylchloräther*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

in einer mit Bauer gemeinsam ausgeführten Arbeit*) bereits beschrieben. Da ich seither häufig Gelegenheit hatte diesen Körper, und zwar mitunter in ansehnlichen Mengen darzustellen, so dürften einige Erfahrungen über seine zweckmässigste Bereitung hier am Platze sein.

Das nöthige Zinkäthyl habe ich nach Alexeyeff und Beilstein's trefflicher Methode dargestellt und dabei ziemlich constant 63—65 p.C. der theoretisch sich berechnenden Menge Zinkäthyl erhalten. Für die Aethylchlorätherbereitung

*) Dies. Journ. 93, 188.

wird das Zinkäthyl mit etwa $^3/_4$ seines Gewichts reinen wasserfreien Aethers gemischt und dann mit Hülfe einer mit einem Glashahn versehenen Kugelröhre der Bichloräther tropfenweise eingetragen. Das Gemenge von Zinkäthyl und Aether befindet sich dabei in einem langhalsigen Recipienten, der durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Eine Bohrung dient dazu die oben erwähnte Kugelröhre aufzunehmen, in die andere ist eine kurze enge Röhre eingepasst, die mit einer Vertheilungsflasche in Verbindung steht und dazu dient entweder trockene Kohlensäure einströmen zu lassen oder auch den bei der Reaction sich entwickelnden Gasen, deren Menge nicht bedeutend ist, den Ausgang zu gestatten. Man lässt langsam die ersten Tropfen Bichloräther bei gewöhnlicher Temperatur in die Flüssigkeit fallen um die Reaction einzuleiten und umgiebt dann rasch den Recipienten mit Schnee oder Schneewasser. Bei zweckmässiger Oeffnung des Glashahnes, so dass regelmässig etwa alle Secunden ein Tropfen Bichloräther in die ätherische Lösung des Zinkäthyls fällt, verläuft die Reaction sehr glatt und ruhig, indem die dabei entwickelte Wärme vom Schnee absorbirt wird. Es ist wesentlich darauf zu achten, dass jeder Tropfen einfallenden Bichloräthers sogleich reagire, was sich durch ein zischendes Geräusch, Wärmeentwickelung und eine wallende Bewegung der Flüssigkeit, da wo ihre Oberfläche von dem Tropfen getroffen wird, zu erkennen giebt. Bei zu starker Kühlung oder bei zu langsamem Tropfen des Bichloräthers, was ungefähr auf dasselbe herauskommt, hört manchmal die Reaction auf. Man unterbricht dann die Einwirkung des Bichloräthers, zieht den Recipienten aus dem Schnee und leitet die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur wieder ein. Unterlässt man diese Vorsicht, so kann es vorkommen, dass sich eine grössere Menge noch nicht zur Reaction gekommenen Bichloräthers neben dem Zinkäthyl ansammelt und dann plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit einwirkt.

Unter allen Umständen nimmt die Reaction gegen Ende, wenn einmal der grösste Theil des Bichloräthers eingetragen ist und reagirt hat, an Energie ab, wohl aus dem Grunde, weil das noch vorhandene Zinkäthyl sich dann in viel grösserer

Verdünnung befindet als am Anfange der Reaction. Man zieht daher den Recipienten aus dem Schnee und führt die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende. Man erkennt das Ende daran, dass die letzten Tropfen Bichloräther selbst auf die etwas erwärmte Flüssigkeit keine Einwirkung mehr äussern. Die Menge des so verbrauchten Bichloräthers stimmt fast genau mit der theoretisch berechneten überein. Auf $^1/_2$ Mol. Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, kommt 1 Mol. Bichloräther, $C_4H_8Cl_2O$. Man lässt zur totalen Vervollständigung der Reaction die roth gewordene Flüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln noch 1—2 Stunden stehen oder erwärmt sie auch wohl gelinde im Wasserbade; schliesslich behandelt man sie mit Wasser. Im Falle noch Gasentwickelung und Zinkoxydhydratabscheidung stattfindet, wird zur Lösung des letzteren etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt, dann werden die beiden Schichten getrennt und die leichtere Oelschicht noch mit Wasser gewaschen. Die wässerige Schicht stellt eine Chlorzinklösung dar. Aus dem gewaschenen Rohproduct wird nun zunächst durch fractionirte Destillation der Aether abdestillirt und dann der Rückstand in einem mit einem aufsteigenden Liebig'schen Kühler verbundenen Kolben mit ziemlich concentrirter *wässeriger* Kalilösung durch mindestens 6 Stunden gekocht. Die Behandlung mit Kali hat lediglich den Zweck, etwa noch vorhandenen Bichloräther zu zerstören. Früher wurde zum Zwecke der Reinigung alkoholische Kalilösung angewendet. Ich habe jedoch seitdem die Erfahrung gemacht, dass der Aethylchloräther selbst von alkoholischer Kalilösung, wenn auch nur langsam, angegriffen wird, während er der Einwirkung wässeriger Kalilösung vollkommen widersteht. — Nach dem Sieden mit Kalilauge findet man in dem Kolben zwei dunkelgefärbte Schichten über einander gelagert. Man destillirt ab, ohne sie zu trennen, und wechselt nur von Zeit zu Zeit die Vorlage. Man erhält Destillate, die stets aus zwei Schichten bestehen. In den ersten Fractionen bildet das Wasser die schwerere untere Schicht, in den letzten ist es umgekehrt. Man hat daher als Product der Reaction wenigstens zwei Substanzen bekommen, die sich durch ihren Geruch nicht minder wie durch ihr specifisches Gewicht von

einander unterscheiden. Diejenige, die den niedrigeren Siedepunkt besitzt und zugleich leichter ist als Wasser, d. i. der Aethylchloräther, ist in bei weitem reichlicherer Menge vorhanden als die zweite, specifisch schwerere Substanz. Der rohe Aethylchloräther, der noch einerseits mit etwas Aether, andererseits mit der erwähnten höher siedenden Substanz verunreinigt ist, auch wohl etwas Alkohol enthalten kann, der durch Einwirkung des Kalis auf Bichloräther entsteht, wird vom Wasser, auf dem er schwimmt, getrennt, nochmals mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, endlich der fractionirten Destillation unterworfen. Die Fraction, die schliesslich von 138—144° übergeht, stellt ziemlich reinen Aethylchloräther dar. Ich habe der Beschreibung der Eigenschaften, wie ich sie in der citirten in Gemeinschaft mit Bauer ausgeführten Arbeit geliefert habe, nur beizufügen, dass während dort der Siedepunkt bei 137° angegeben ist, ich ihn in mehreren seitdem vorgenommenen Bereitungen stets um einige Grade höher, nämlich bei circa 141°, fand. Ausser der etwas verschiedenen Reinigungsmethode weiss ich sonst keinen Grund für die Verschiedenheit des Siedepunkts anzugeben. Den Analysen nach zu schliessen, war die Substanz in beiden Fällen rein. Man weiss übrigens, dass die Analyse in vielen Fällen (je nach der Natur der Verunreinigungen) ein trügerischer Maassstab für die Beurtheilung der Reinheit einer Substanz ist und ich glaube überhaupt, dass in den häufigen Fällen, wo man auf die Methode der fractionirten Destillation angewiesen ist, man sich nicht selten selbst täuscht, wenn man die mit Hülfe dieser Methode isolirten Substanzen auf Grund einer mit der Formel übereinstimmenden Analyse für völlig rein hält.

Einwirkung von Zinkmethyl auf Bichloräther.

Auch diese Reaction ist in der citirten Abhandlung bereits beschrieben worden. Bei der Reindarstellung des Methylchloräthers dürfte aus denselben Gründen wie oben beim Aethylchloräther wässerige Kalilösung den Vorzug vor alkoholischer verdienen.

Einwirkung von alkoholischer Kalilösung oder von Natriumäthylat auf Bichloräther.

Eine concentrirte Lösung von Aetzkali in Alkohol wirkt auf Bichloräther ganz in derselben Weise ein und liefert ganz dieselben Producte wie mit Alkohol getränktes Natriumäthylat. Letzteres ist in der Anwendung vorzuziehen. Ich werde daher im Folgenden nur die Einwirkung des letzteren beschreiben und bemerke ausdrücklich, dass die Beschreibung richtig bleibt, auch wenn der Leser überall wo von „Natriumäthylat“ die Rede ist „alkoholische Kalilösung“ gesetzt denkt. Der einzige Unterschied ist der, dass die Reactionen mit alkoholischer Kalilösung etwas weniger nett sind.

Aethoxylchloräther. Wenn man den Krystallbrei von Natriumäthylat, den man durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol erhält, successive in kleinen Portionen in Bichloräther einträgt, so findet eine energische Reaction, sofortige Abscheidung von Chlornatrium und namentlich am Beginne der Reaction starke Wärmeentwickelung statt.

Es ist daher gut, das Kölbchen, in dem sich der Bichloräther befindet, von aussen mit Wasser zu kühlen. Die Reaction ist übrigens bei weitem nicht so heftig wie die durch Zinkäthyl hervorgebrachte, auch findet durchaus keine Gasentwickelung dabei statt. — Nachdem die berechnete Menge, nämlich 1 Mol. Natriumäthylat, NaC_2H_5O, auf 1 Mol. Bichloräther, $C_4H_8Cl_2O$, eingetragen worden ist, wobei man bemerkt, dass der scharfe Geruch des Bichloräthers sich in einen angenehm erfrischenden verwandelt, setzt man das Kölbchen, das die Mischung enthält, mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung und erhitzt durch circa 6 Stunden im Wasserbade um die Reaction zu vollenden. Man behandelt dann mit Wasser und trennt das dadurch abgeschiedene Oel von der wässerigen Lösung. Letztere enthält Chlornatrium, doch kein Salz einer organischen Säure.

Das durch Wasser abgeschiedene braungelb gefärbte Oel wird zur Reinigung mit ziemlich concentrirter wässeriger Kalilösung durch etwa 5 Stunden in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kölbchen gekocht, dann von Kali getrennt und um es von Alkohol zu befreien, zuerst mit Wasser,

dann mit Chlorcalciumlösung gewaschen. Schliesslich wird es mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil geht zwischen 156 und 160° über. Man sieht daher, dass in der Reaction hauptsächlich nur *ein* Product entstanden ist. Die folgenden Analysen zeigen, dass dies Product, das ich *Aethoxylchloräther* nenne, der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl.C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

entspricht.

I. 0,2968 Grm. eines mit Anwendung von alkoholischer Kalilösung dargestellten Products gaben 0,5056 Grm. Kohlensäure und 0,2237 Grm. Wasser.

II. 0,5729 Grm. eines mit Anwendung von Natriumäthylat dargestellten Products, das bei 156—158° destillirte, lieferten 0,9771 Grm. Kohlensäure. (Die Wasserbestimmung ging verloren.)

III. Fraction, die bei 158—161° destillirte, von derselben Bereitung wie in II. 0,5141 Grm. lieferten 0,8768 Grm. Kohlensäure und 0,3925 Grm. Wasser.

IV. Andere Bereitung mittelst Natriumäthylat. Fraction, die bei 157,5° destillirte. 0,4457 Grm. lieferten 0,7636 Grm. Kohlensäure und 0,341 Grm. Wasser.

V. Andere Bereitung mittelst Natriumäthylat. Fraction 157—159°. 0,325 Grm. lieferten 0,5553 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser.

VI. Fraction 157—158°, von der Bereitung wie in V. 0,3985 Grm. lieferten 0,6917 Grm. Kohlensäure und 0,3082 Grm. Wasser. 0,4742 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kalk 0,4606 Grm. Chlorsilber und 0,0056 Grm. Silber.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff . . .	47,21	46,46	46,51	46,51	46,72	46,60	47,34
Wasserstoff . . .	8,52	8,37	—	8,48	8,50	8,44	8,59
Chlor	23,28	—	—	—	—	—	24,41
Sauerstoff . . .	20,99	—	—	—	—	—	—
	100,00						

Die mitgetheilten Analysen lassen wohl an der Zusammensetzung der Substanz, d. i. des Aethoxylchloräthers keinen Zweifel. Man wird in der Wahl einer den Analysen entsprechenden Formel um so weniger schwanken können, wenn man sich einerseits die Entstehung der Substanz durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Bichloräther und andererseits ihre gleich zu besprechende weitere Umwandlung in Biäthoxyläther gegenwärtig hält. Trotzdem wird man aus obigen Analysen den weiteren Schluss ziehen müssen, dass der Aethoxylchloräther, obwohl er in wiederholten Bereitungen stets denselben fast constanten Siedepunkt zeigte, doch niemals völlig rein erhalten worden ist. Für den Kohlenstoff wurde immer zu wenig, für das Chlor zu viel gefunden, und selbst die ziemlich scharfe Uebereinstimmung, welche die sub VI für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werthe mit den aus der Formel berechneten zeigen, darf nicht als Beweis völliger Reinheit der analysirten Substanz gelten, da der gefundene Chlorgehalt nicht genau mit dem berechneten stimmt.

Es handelt sich hier offenbar um eine Verunreinigung mit einer chlorreicheren Substanz, die durch fractionirte Destillation nicht vollkommen beseitigt werden kann. (Diese Substanz ist vielleicht identisch mit der chlorhaltigen Substanz von irritirendem Geruch, die sich durch Einwirkung von Wasser auf Bichloräther bildet und von der später die Rede sein wird.) Ich habe aus diesem Grunde darauf verzichtet, das specifische Gewicht und die Dampfdichte des Aethoxylchloräthers zu bestimmen und mich darauf beschränkt seine Existenz und Zusammensetzung festzustellen.

Der Aethoxylchloräther ist eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von höchst angenehmem erfrischenden Geruch, die bei 157—158° siedet, schwerer ist als Wasser (während der Aethylchloräther leichter ist als Wasser) und durch wässerige Kalilauge selbst beim Sieden nicht angegriffen wird. Seine Entstehung aus Bichloräther in der beschriebenen Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaC_2H_5O = \left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Biäthoxyläther. Wenn man statt ein Molekül Natrium-

äthylat auf ein Molekül Bichloräther einwirken zu lassen, wie dies oben geschehen ist, einen Ueberschuss von Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilösung anwendet und das Gemenge im Wasserbade erhitzt, so bleibt die Reaction nicht bei der Bildung des Aethoxylchloräthers stehen, sondern schreitet weiter, indem auch das zweite Atom Chlor des Bichloräthers gegen Aethoxyl C_2H_5O ausgetauscht wird. Diese zweite Reaction vollzieht sich jedoch nur sehr langsam. Ich habe folgendes Verfahren am zweckmässigsten gefunden.

Man bereitet zuerst Aethoxylchloräther *) und schliesst ihn mindestens mit der berechneten Menge oder auch mit einem Ueberschuss von Natriumäthylat in Form eines Krystallbreis in Glasröhren ein. Die zugeschmolzenen Röhren werden hierauf im Oelbade bei 140 bis 150° durch circa 30 Stunden erhitzt. Sie enthalten dann einen reichlichen Niederschlag von Chlornatrium und eine klare gelbe Flüssigkeit. Beim Oeffnen zeigt sich, dass sich keine Spur von Gas bei der Reaction gebildet hat. Man behandelt nun mit Wasser und trennt die dadurch abgeschiedene mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von der wässerigen Lösung, die ausser Alkohol noch kaustisches Natron und Chlornatrium enthält. Die abgeschiedene Flüssigkeit, die sich durch angenehmen Geruch auszeichnet, wird dann noch mit Wasser und mit Chlorcalciumlösung gewaschen, endlich mit Chlorcalcium getrocknet. Der fractionirten Destillation unterworfen, erweist sich das Product als ein Gemenge zweier Substanzen, wovon die eine, die gegen 170° siedet, bei weitem den Hauptbestandtheil ausmacht, die andere bei etwa 70° siedende nur in kleiner Menge vorhanden ist. Bei den Destillationen ist es zweckmässig, um das Stossen beim Sieden zu vermeiden, etwas Platinblech in das Destillationskölbchen zu bringen.

Die flüchtigere etwas über 70° siedende Substanz besitzt

---

*) Wenn man wenig Zeit hat, so kann man auch die Bereitung des Zwischenproducts übergehen und statt seiner den Bichloräther selbst verwenden, indem man natürlich eine entsprechend grössere Menge Natriumäthylat (etwas mehr als 2 Mol. NaC_2H_5O auf 1 Mol. $C_4H_8Cl_2O$) in den Röhren mit ihm zusammenbringt. Das weitere Verfahren bleibt dasselbe.

einen höchst angenehmen Fruchtgeruch, ist leichter als Wasser, damit nicht mischbar, scheint sich aber in einem Ueberschuss zu lösen. Diese Eigenschaften deuten auf Essigäther hin. Auch die Resultate der Analyse stimmen annähernd damit überein, nur wurde stets etwas mehr Wasserstoff gefunden als der Formel des Essigäthers entspricht. Durch Zusatz von geschmolzenem Chlorcalcium wird die Substanz dickflüssig, kann jedoch schon durch Erhitzen im Wasserbade wieder davon abdestillirt werden. Natrium entwickelt daraus Wasserstoff, indem sich die Flüssigkeit zugleich in eine feste weisse Masse verwandelt; setzt man dann Wasser zu, so löst sich die feste Substanz auf, und es scheidet sich eine obere Flüssigkeitsschicht ab.

Die geringen Mengen, die mir bisher von dieser Substanz zu Gebote standen, haben mir noch nicht gestattet, ihre Natur mit einiger Sicherheit festzustellen.

Das Hauptproduct der Reaction zwischen Aethoxylchloräther und Natriumäthylat ist, wie schon erwähnt, eine zwischen 162 und 171°, und zwar am reichlichsten von 166 bis 169° destillirende wasserhelle Flüssigkeit. Die mit derselben vorgenommenen Analysen führten zu Resultaten, welche, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, sehr annähernd der Formel des *Biäthoxyläthers*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3(C_2H_5O)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

entsprechen.

I. 0,4116 Grm. einer zwischen 162 und 167° aufgefangenen Fraction lieferten 0,8854 Grm. Kohlensäure und 0,3995 Grm. Wasser.

II. 0,3741 Grm. einer von 167—171° aufgefangenen Fraction derselben Bereitung lieferten 0,8003 Grm. Kohlensäure und 0,367 Grm. Wasser.

III. 0,4885 Grm. einer von 166—169° aufgefangenen Fraction einer andern Bereitung lieferten 1,05 Grm. Kohlensäure und 0,4832 Grm. Wasser.

IV. 0,3693 Grm. einer von 166—169° aufgefangenen Fraction einer dritten Bereitung lieferten 0,7919 Grm. Kohlensäure und 0,3685 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef.			
		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	59,26	58,66	58,34	58,62	58,48
Wasserstoff . .	11,11	10,78	10,90	10,99	11,08
Sauerstoff . . .	29,63	—	—	—	—
	100,00				

Die Analysen zeigen, dass die Substanz nicht vollkommen rein ist und in der That erwiesen sich bei genauer Untersuchung sämmtliche Producte, deren Analysen mitgetheilt sind, als noch *chlorhaltig.* Ob der Chlorgehalt und dem entsprechend der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt von etwas beigemengtem noch unzersetztem Aethoxylchloräther herrührt oder ob er einer Verunreinigung mit jenem chlorhaltigen Körper, der die Reindarstellung des Aethoxylchloräthers so sehr erschwert, zuzuschreiben ist, vermag ich nicht anzugeben. Es gelingt jedoch durch Behandlung mit metallischem Natrium den verunreinigenden chlorhaltigen Körper zu zerstören und den Biäthoxyläther vollkommen rein zu erhalten. Anderthalbstündiges Kochen des unreinen Products mit metallischem Natrium in einem Apparate, der die entweichenden Dämpfe condensirt zurückfliessen liess, war zu diesem Zwecke genügend. Das Natrium verwandelt sich dabei theilweise in voluminöse salzartige Krusten, die, wie spätere Untersuchung zeigte, wesentlich nur aus Chlornatrium bestehen. Die von dem festen Rückstand abdestillirte wasserhelle Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Fast die ganze Menge ging nun in den engen Grenzen von 166—169° über und man erhielt bald ein Product von fast constantem Siedepunkt bei 168°, das keine Spur Chlor mehr enthielt. Die folgenden Analysen zeigen, dass dies Product reiner Biäthoxyläther ist.

I. 0,3232 Grm. einer bei 167,5° aufgefangenen Fraction lieferten 0,7035 Grm. Kohlensäure und 0,3263 Grm. Wasser.

II. 0,2874 Grm. einer bei 168,5° aufgefangenen Fraction lieferten 0,6243 Grm. Kohlensäure und 0,2876 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef. I.	Gef. II.
Kohlenstoff . . .	59,26	59,36	59,24
Wasserstoff . . .	11,11	11,21	11,12
Sauerstoff	29,63	—	—
	100,00		

Die Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas' Verfahren gab folgende Resultate:

Auf 0° reducirter Barometerstand . . .	759 Mm.
Temperatur der Wage	22,5°
„ beim Zuschmelzen des Ballons	230°
Gewichtsüberschuss	0,6783 Grm.
Volum des Ballons	233,6 C.C.

Gefundene Dampfdichte = 5,83.

Die aus der Formel des Biäthoxyläthers $\left.\begin{matrix} C_2H_3(C_2H_5O)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ berechnete Dampfdichte ist = 5,6.

Der kleine Unterschied, der offenbar keinen Zweifel an der Richtigkeit obiger Formel erregen kann, rührt wahrscheinlich nur von etwas zu rascher Ausführung der Dampfdichtenbestimmung her, indem der Inhalt des Ballons beim Zuschmelzen vielleicht noch nicht vollkommen die Temperatur des Oelbades angenommen haben mochte.

Der *Biäthoxyläther* ist eine farblose wasserhelle, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 168° siedet und deren spec. Gew. bei 21° zu 0,8924 gefunden wurde. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaC_2H_5O =$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . C_2H_5O . C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Was die Constitution des Biäthoxyläthers betrifft, so kann man ihn, wie dies die Formel ausdrückt, als Aether betrachten, in dem 2 Atome Wasserstoff durch Aethoxyl vertreten sind. Man kann seine Formel aber auch

$$\left.\begin{matrix}\overset{\text{III}}{C_2}H_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O_3 = \overset{\text{III}}{C_2}H_3\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

schreiben *), wonach er als acetalartige Substanz, als das dem nicht existirenden Glycerin $\overset{\text{III}}{C_2H_3}(OH)_3$ entsprechende Triäthylin erscheint. Der von Kay aus Chloroform dargestellte sogenannte basische Ameisensäureäther $\overset{\text{III}}{CH}(OC_2H_5)_3$, der bei 146° siedet, lässt sich vielleicht als homolog ansehen.

Einwirkung von alkoholischer Kalilösung oder von Natriumäthylat auf Aethylchloräther.

Diese Einwirkung vollzieht sich genau unter denselben Bedingungen, unter denen die eben beschriebene Einwirkung derselben Agentien auf Aethoxylchloräther und dessen Umwandlung in Biäthoxyläther stattfindet, nur geht sie etwas leichter von statten und es bedarf nicht erst der Einwirkung des Natriums, um ein reines Product zu erhalten.

Der Aethylchloräther wird mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter breiartiger alkoholischer Kalilösung oder Natriumäthylats in Glasröhren eingeschmolzen und dann durch 20—30 Stunden bei 140° erhitzt. Man behandelt dann mit Wasser, in dem sich die reichlich abgesetzten Krystalle von KCl oder NaCl lösen, wäscht die dadurch abgeschiedene obere Flüssigkeitsschicht mit Wasser

*) Die Formel $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ für den Biäthoxyläther ist natürlich *nur* dann möglich, wenn dem Bichloräther, wie dies hier vorausgesetzt ist, die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt. Wenn der Bichloräther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ hätte, so müsste der Biäthoxyläther durch $\left.\begin{matrix}C_2H_4C_2H_5O\\C_2H_4C_2H_5O\end{matrix}\right\}O$ ausgedrückt werden. Ich ziehe es vor, obgleich der Beweis für die Richtigkeit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ des Bichloräthers erst im weiteren Verlaufe der Abhandlung beigebracht werden wird, schon hier und überall, wo ich die Formeln neuer Derivate des Bichloräthers mittheile, die als richtig erkannten rationellen Formeln statt der empirischen zu gebrauchen, um dem Leser die Mühe zu sparen nach Durchlesung der ganzen Abhandlung wieder auf jeden einzelnen Körper zurückzukommen und im Sinne der schliesslich gewonnenen Einsicht alle Formeln umzuschreiben.

oder mit Chlorcalciumlösung, trocknet sie mit Chlorcalcium und unterwirft sie der fractionirten Destillation. Gerade so wie bei der Darstellung des Biäthoxyläthers erhält man auch hier zwei Producte. Die Natur des flüchtigeren etwas unter 70° siedenden Products habe ich nicht mit Sicherheit festgestellt, da man es nur in kleiner Menge erhält; doch haben die Analysen dargethan, dass es mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als das entsprechende durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Aethoxylchloräther erhaltene flüchtige Product. Es scheint bei Vergleichung der in dem einen und im anderen Falle erhaltenen analytischen Resultate, dass das aus Aethylchloräther erhaltene Product an der Stelle Aethyl enthält, wo das aus Aethoxylchloräther dargestellte die Gruppe Aethoxyl enthält, dass also das Molekül des letzteren sich durch den Mehrgehalt von 1 Mol. O von dem des ersteren Products unterscheidet.

Das Hauptproduct der Reaction ist eine bei circa 147° siedende farblose wasserhelle Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und einen angenehmen ätherartigen Geruch besitzt.

Die folgende Analyse zeigt, dass diese Substanz, die ich *Aethyläthoxyläther* nenne, der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \,.\, C_2H_5 \,.\, C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

entspricht.

0,3329 Grm. gaben 0,801 Grm. Kohlensäure und 0,371 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	65,75	65,62
Wasserstoff	12,33	12,38
Sauerstoff	21,92	—
	100,00	

Die Entstehung des Aethyläthoxyläthers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \,.\, Cl \,.\, C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + KC_2H_5O = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \,.\, C_2H_5O \,.\, C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + KCl.$$

Einwirkung von Natriummethylat auf Bichloräther.

Methoxylchloräther. Die Reaction zwischen Natriummethylat und Bichloräther findet genau in derselben Weise statt wie die schon beschriebene von Natriumäthylat. Ich hätte daher für die Darstellung des Methoxylchloräthers nur zu wiederholen, was gelegentlich des Aethoxylchloräthers gesagt worden ist. Die Behandlung des Rohproducts mit wässeriger Kalilauge ist auch in diesem Falle nothwendig. Durch fractionirte Destillation des mit Kali gereinigten, dann gewaschenen und getrockneten Products kann man dasselbe in eine etwas unter 70° siedende, eine bei circa 137° siedende und eine oder mehrere höher siedende (der Siedepunkt steigt bis über 160°) Substanzen zerlegen. Das Hauptproduct ist die bei 137° siedende Substanz; sowohl die flüchtigere als die höher siedende treten nur in geringen Mengen auf. Bemerkenswerth ist es, dass beide, sowohl die flüchtigere als die höher siedende, kohlenstoffreicher sind als die bei 137° siedende Substanz. Dadurch wird um so sicherer die Möglichkeit einer Täuschung ausgeschlossen in Bezug darauf, ob die bei 137° siedende Substanz ein blosses Gemenge von annähernd constantem Siedepunkt oder ein reiner Körper sei. Die Analysen des bei circa 137° siedenden Hauptproducts zeigen, dass dasselbe *Methoxylchloräther*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . CH_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \text{ ist.}$$

I. 0,5479 Grm. gaben 0,8718 Grm. Kohlensäure und 0,3889 Grm. Wasser.

II. 0,4833 Grm. einer andern Bereitung gaben 0,7696 Grm. Kohlensäure und 0,3445 Grm. Wasser.

0,4499 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,4636 Grm. Chlorsilber und 0,0041 Grm. Silber.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef.	
		I.	II.
Kohlenstoff . . .	43,32	43,39	43,42
Wasserstoff . . .	7,94	7,88	7,92
Chlor	25,63	—	25,79
Sauerstoff	23,11	—	—
	100,00		

Das specifische Gewicht des Methoxylchloräthers wurde bei 13,5° zu 1,056 gefunden.

Selbst die etwas höher als 137° etwa bis 143° aufgefangenen Destillationsfractionen weichen in ihrer Zusammensetzung nur wenig von der des Methoxylchloräthers ab. Es kommt dies vielleicht nur daher, dass der Unterschied in der Zusammensetzung des Methoxylchloräthers und der höher siedenden Substanz kein sehr beträchtlicher ist. Die Entstehung des Methoxylchloräthers wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaCH_3O = \left.\begin{matrix}C_2H_3 . Cl . CH_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaCl.$$

Es ist einleuchtend, dass die im Vorstehenden beschriebenen durch Einwirkung von Natriumäthylat oder Natriummethylat auf Bichloräther und Aethylchloräther erhaltenen Producte als Repräsentanten ganzer Reihen von Körpern gelten können, die eine analoge Constitution besitzen und sich auf ähnliche Weise darstellen lassen werden. Es genügt zu diesem Zwecke, die aus andern Alkoholen dargestellten Natriumverbindungen, ferner andererseits statt Aethylchloräther Methylchloräther u. s. w. für die Reaction zu verwenden. Die dargestellten und noch darzustellenden Verbindungen gehören einer der drei Reihen an, deren allgemeine Formeln hier folgen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3 . Cl . C_nH_{2n+1}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,}_{\text{z. B. Aethoxylchloräther, Methoxylchloräther}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3 . C_mH_{2m+1}O . C_nH_{2n+1}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O,}_{\text{z. B. Biäthoxyläther, wo } m = n = 2 \text{ ist}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3C_mH_{2m+1} . C_nH_{2n+1}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.}_{\text{z. B. Aethyläthoxyläther}}$$

Ueber die Constitution dieser Verbindungen habe ich gelegentlich des Biäthoxyläthers schon eine Andeutung gegeben. Es ist hier namentlich die Frage interessant, ob die im Aethermolekül und speciell in einem Aethylradical für Wasserstoff substituirten Gruppen (Aethoxyl, Methoxyl) auf eine besonders innige Weise mit dem Rest C_2H_3 verbunden

sind, oder ob sie nur in ähnlicher Weise damit zusammenhängen wie jene Gruppe C_2H_5O, die den unangegriffenen Theil des ursprünglichen Aethermoleküls darstellt. Mit anderen Worten man kann fragen, ob die Umwandlung des Aethers in Aethoxylchloräther oder in Biäthoxyläther als ein *synthetischer* chemischer Process, als eine wahre Synthese zu betrachten sei, oder ob nicht.

Die Chemiker haben das Wort Synthese nicht immer in derselben Bedeutung gebraucht. In der weitesten Bedeutung des Wortes wäre jede chemische Verbindung oder, genauer bezeichnet, jede durch einen chemischen Process bewirkte Umwandlung eines einfacheren in ein complicirteres Molekül als Synthese zu betrachten. Gelingt es, die Verbindung aus den Elementen darzustellen (ein Problem, das bekanntlich für die organischen Verbindungen einst unlösbar schien), so wäre die Synthese eine vollständige. Die Darstellungen des Aethers $C_4H_{10}O$, oder des Essigäthers $C_4H_8O_2$ aus Alkohol C_2H_6O, des Triäthylamins $C_6H_{15}N$ aus Aethylamin C_2H_7N und Jodäthyl C_2H_5J u. s. w. müssen in diesem Sinne als Synthesen gelten. Gewöhnlich jedoch unterlegt man dem Wort Synthese eine etwas eingeschränktere Bedeutung ohne dass sich genau bezeichnen liesse, wo im Sinne der verbreitetsten Ansicht die Grenzlinie liegt, hinter der die Synthese anfängt. Im Allgemeinen bezeichnet man wohl nur solche aus einfachen Substanzen dargestellte complicirtere Verbindungen als Synthesen, welche eine ziemliche Stabililät besitzen und bei der Einwirkung diverser Reagentien sich nicht wieder in jene einfacheren Substanzen zerlegen lassen, mit deren Hülfe sie dargestellt worden sind. Nach dem herrschenden Uebereinkommen betrachtet man die oben angeführten Beispiele, die Bereitungen des Aethers, Essigäthers, Triäthylamins in Bezug auf die als Ausgangspunkt dienenden Aethylverbindungen nicht als Synthesen. Man hat sich auch wenigstens bis in die neueste Zeit, geweigert, die Darstellung der Alkoholradicale also der unter dem Namen Methyl, Aethyl u. s. w. bekannten Kohlenwasserstoffe als Synthese anzusehen, obgleich die von Laurent und Gerhardt vorgeschlagenen und bald auch angenommenen Formeln ihre

grössere molekulare Complication im Vergleich zu den einfacheren zur Bereitung dienenden Verbindungen deutlich machten.

Auf der anderen Seite betrachtet man vielfach die Darstellungen der Ameisensäure aus Kohlenoxydgas, des Alkohols aus Aethylen, der Glykolsäure aus Essigsäure, der Aepfelsäure aus Bernsteinsäure u. s. w. als wahre Synthesen. Man darf wohl fragen, ob es leichter sei, aus Aether Alkohol darzustellen, als Kohlenoxyd aus Ameisensäure zu bereiten? und wenn die Bildung des Aethers aus Alkohol keine Synthese ist, warum die Bereitung der Ameisensäure aus Kohlenoxydgas als solche betrachtet werden müsse?

Ehe ich diese Betrachtungen fortsetze, will ich eine Reaction mittheilen, die ich mit dem Biäthoxyläther vorgenommen habe und welche nach meiner Meinung die vorhin aufgeworfene Frage, ob die Darstellung des Biäthoxyläthers aus Bichloräther und mittelbar aus Aether als Synthese aufzufassen sei, beantwortet. Mir scheint diese Reaction gerade, weil sie sich auf einen Körper bezieht, bei dem man zweifeln kann, ob er als synthetisch oder nicht als synthetisch gebildet zu betrachten sei, auch insofern instructiv, als sie darauf hinweist, in welcher Weise am zweckmässigsten eine präcise Definition des Ausdrucks Synthese gefasst werden sollte.

Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure konnte entweder darin bestehen, den mit Theilnahme von vier Aethylradicalen aufgeführten complicirten Bau des Biäthoxyläthermoleküls zu zerstören und in einfache Aethylverbindungen zu spalten, oder sie konnte möglicherweise den Biäthoxyläther zu Biäthyläther reduciren und im Ueberschusse einwirkend die Producte liefern, welche Jodwasserstoffsäure mit Biäthyläther giebt.

10 Grm. reinen Biäthoxyläthers wurden mit 60 Grm. wässeriger Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. in ein Rohr eingeschlossen. Die beiden Flüssigkeiten mischten sich und bildeten eine homogene klare rothe Lösung. Die Röhre ward

nun zuerst über drei Stunden im Wasserbade, dann noch sechs Stunden bei 130° im Oelbade erhitzt. Es bildete sich keine Spur von Gas, doch zeigte ein dunkler, ähnlich wie Jod aussehender Niederschlag, der sich ausgeschieden hatte, dass überhaupt eine Reaction stattgefunden habe. Der ausgegossene Röhreninhalt wurde mit Kalilauge gesättigt, wobei man erst eines schweren Oels gewahr wurde, das alsbald zu dem erwähnten dunklen Niederschlag hinabsank. Die überstehende wässerige alkalische Lösung wurde getrennt und das mit der kohligen Substanz gemengte Oel unter Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen, wobei der Wasserdampf die Destillation und Trennung des Oeles von der festen Substanz erleichtern sollte. Es destillirte zuerst das schwere Oel, dann Wasser, später zugleich mit dem Wasser auch geringe Mengen einer festen gelblichen Substanz, die sich bei Prüfung ihrer Eigenschaften als *Jodoform* erwies.

Das schwere Oel im Destillat wurde vom überstehenden Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Es stellt das Hauptproduct der Reaction dar. Seine Menge betrug, ungeachtet eines durch Zufall erlittenen kleinen Verlustes, noch 17 Grm. Es besteht wesentlich nur aus einer einzigen Substanz, denn es zeigte, der Destillation unterworfen, einen fast constanten Siedepunkt bei 73°. Die Analyse gab folgende Resultate, welche die Substanz als *Jodäthyl* C_2H_5J erkennen lassen.

1,0812 Grm. gaben 0,6349 Grm. Kohlensäure und 0,3292 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	15,38	16,01
Wasserstoff	3,20	3,38
Jod	81,42	—
	100,00	

Wenn auch die gefundenen Werthe mit den aus der Zusammensetzung des Jodäthyls berechneten keine scharfe Uebereinstimmung zeigen, so schien mir doch die Natur der Substanz als Jodäthyl durch die Analyse in Verbindung mit den physikalischen Eigenschaften, dem bedeutenden specifischen Gewicht, dem Siedepunkt, dem charakteristischen Ge-

ruch u. s. w. so unzweifelhaft festgestellt, dass ich jede weitere Reinigung als unnöthig unterliess. Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt kann entweder von Spuren der Reaction entgangenen Biäthoxyläthers oder vielleicht von etwas Alkohol kommen, der sich in der Reaction gebildet hat. Bekanntlich liefert Alkohol, wenn er bei Gegenwart von freiem Jod mit Kali behandelt wird, Jodoform, und es ist wohl keine allzukühne Voraussetzung aus dem Vorhandensein von Jodoform, dessen Auftreten bei der Destillation nach vorhergegangener Behandlung mit Kali beobachtet worden ist, auf die Anwesenheit von etwas *Alkohol* unter den durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther entstandenen Producten zu schliessen. Spuren von Alkohol, die in dem schweren Oel gelöst waren, könnten der Umwandlung in Jodoform entgangen, und dem destillirten Jodäthyl, das keiner sorgfältigen Waschung unterworfen worden war, beigemischt gewesen sein.

Die früher erwähnte feste kohlige Substanz blieb, nachdem das Jodäthyl abdestillirt worden war, im Destillationsrückstand. Ihre Menge war nicht sehr bedeutend, wenn sie auch ziemlich voluminös war. Sie erwies sich als ein Gemenge von in allen Lösungsmitteln unlöslicher *Kohle*, mit einer oder mehreren in Aether mit rother Farbe löslichen schmierigen höchst unerquicklichen jodhaltigen Substanzen. Es gelingt nur schwer durch Waschen mit Aether oder Behandlung mit Aetheralkohol die letzteren völlig auszuziehen; sie sind schwer löslich, wenn sie auch eine bedeutende färbende Kraft besitzen.

Die mitgetheilte Untersuchung zeigt, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther weder Biäthyläther noch Derivate desselben entstehen. Man erhält als Hauptproduct Jodäthyl, ferner etwas Alkohol, Kohle und eine geringe Menge jodhaltiger nicht näher definirter Substanz. Die folgende Gleichung drückt sehr annähernd den Vorgang bei der beschriebenen Reaction aus:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3.(C_2H_5O)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2HJ = 2C_2H_5J + C_2H_5.HO + 2H_2O + 2C.$$

Es ist klar, dass die Entstehung des Alkohols neben

Jodäthyl nur von dem Verhältniss der angewandten Jodwasserstoffsäure abhängt. Bei Anwendung eines grösseren Verhältnisses von Jodwasserstoff und namentlich einer concentrirteren Lösung, würde man ohne Zweifel statt Alkohol nur eine entsprechend grössere Menge Jodäthyl erhalten haben. Die obige Gleichung giebt übrigens insofern kein ganz vollständiges Bild der Reaction, als wohl nicht durchwegs der Gruppe C_2H_3 aller Wasserstoff zum Behufe der Wasserbildung entzogen wird, und sich neben Kohle noch jene Wasserstoff- und Jod-haltige in Aether lösliche Substanz bildet, deren oben erwähnt wurde. Dagegen nimmt etwas mehr Jodwasserstoffsäure mit ihrem Wasserstoff an der Reaction Theil, während Jod in Freiheit gesetzt wird.

(Schluss folgt.)

IV.

Ueber das Mesitylen.

Zur Vervollständigung der früheren Mittheilungen über diesen Kohlenwasserstoff (dies. Journ. **102**, 245) entnehmen wir den späteren Abhandlungen Fittig's und Brückner's (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 42) u. Fittig's u. J. Storer's (daselbst p. 1) folgende Notizen.

1) Die *Darstellung des Mesitylens* haben die Vff. in der Weise vervollkommnet, dass sie nicht concentrirte, sondern mit dem $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure mit Aceton mischten, das Gemenge 24 Stunden stehen liessen und dann erst destillirten. Man erhält dadurch grössere Ausbeute. Nach wiederholter Rectification des zwischen 100 und 200° Uebergegangenen über Natrium gewinnt man reines Mesitylen von constantem Siedepunkt. Die Nebenproducte bei der Bereitung scheinen aus Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffen zu bestehen.

2) *Salze der Mesitylensäure.* Die Darstellung der Säure mittelst Salpetersäure ist früher angeführt und bezüglich ihrer Reinigung bleibt nichts übrig, als sie mit Wasserdämpfen abzudestilliren.

Das *Magnesiasalz*, $(C_9H_9O_2)_2Mg + 5H_2O$, bildet monokline Prismen, in Wasser ziemlich, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich.

Das *Zinksalz*, $(C_9H_9O_2)_2Zn$, scheidet sich aus heisser concentrirter Lösung in feinen Nadeln, sonst in Blättchen ab. Es ist schwerlöslich in Wasser.

Das *Nickelsalz*, $(C_9H_9O_2)_2Ni$. Hellgrüne schwerlösliche Krusten.

Das *Mangansalz*, $(C_9H_9O_2)_2Mn$, fleischfarbige Schuppen.

Der *Aethyläther*, $C_9H_9O_2 . C_2H_5$, ist ein destillirbares farbloses Oel, welches unter 0° strahlig erstarrt, bei 241° siedet, angenehm nach Rosenöl riecht, in Wasser unlöslich ist, in Alkohol leicht sich löst.

Das *Amid*, $C_9H_9O_2,NH_2$, krystallisirt aus siedendem Wasser in zarten Nadeln von 133° Schmelzpunkt, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und unzersetzt sublimirbar. Man bereitet es durch Erwärmen von Mesitylensäure mit Phosphorchlorid, bis $POCl_3$ abdestillirt ist, und Eintragen des Retortenrückstands in kalt gehaltenes concentrirtes wässeriges Ammoniak. Der hierbei resultirende Krystallbrei wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

3) *Nitromesitylensäuresalze.* Diese Säure wurde als Nebenproduct bei Bereitung der Mesitylensäure gewonnen. Aus Alkohol krystallisirt sie in grossen durchsichtigen monoklinen Prismen.

Das *Magnesiasalz*, $(C_9H_8(NO_2)O_2)_2Mg + 11H_2O$. Undeutliche Prismen, in heissem Wasser besser als in kaltem, in Alkohol überaus leicht löslich, in Aether unlöslich.

Das *Silbersalz*, $(C_9H_8(NO_2)O_2)Ag$, krystallisirt aus viel heissem Wasser in farblosen Warzen.

Das *Natronsalz*, $C_9H_8(NO_2)O_2Na$, ist zerfliesslich, aus Alkohol in Prismen krystallisirbar.

Das Zink- und Nickelsalz gleichen den entsprechenden mesitylensauren zum Verwechseln.

Der *Aethyläther*, $C_9H_8[NO_2]O_2 . C_2H_5$, aus Alkohol in kurzen farblosen Prismen krystallisirt, schmilzt bei 72°, löst sich leicht in Weingeist, nicht in Wasser.

4) Die *Amidsäure,* $C_9H_9(NH_2)O_2$, erhält man durch Kochen der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure und Behandeln mit Schwefelwasserstoff. Die verdampfte Lösung liefert zuerst *salzsaure Amidsäure* in langen farblosen Nadeln, die in Alkohol und Salzsäure leicht löslich sind, aber mit Wasser erwärmt sich in die freien Säuren zerlegen.

Die Amidsäure krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 235⁰ schmelzen und höher erhitzt sich zersetzen, in Wasser wenig, in kaltem Weingeist schwer, in heissem leicht sich lösen.

5) *Nitromesitylen,* $C_9H_{11}(NO_2)$, entsteht bei Erhitzen des Mesitylens mit Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. Durch Abdestilliren mit Wasser erhält man es als Oel, welches man für sich destillirt. Was zwischen 220⁰ und 250⁰ übergeht, erstarrt fast vollständig und diesen Theil krystallisirt man aus Alkohol um. Man erhält es auch als Nebenproduct bei Bereitung der Mesitylensäure in dem überdestillirten Wasser.

Es krystallisirt aus Alkohol in schönen langen durchsichtigen, in der Regel gelblichen Prismen, zuweilen in Tafeln. Ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Weingeist löslich. Schmelzpunkt 41⁰. Siedepunkt 240—250⁰, unzersetzt flüchtig.

Es unterscheidet sich von dem isomeren Nitrocumol durch seine Krystallisirbarkeit und von dem isomeren Nitropseudocumol durch niedrigeren Schmelz- und Siedepunkt.

6) *Amidomesitylen* (Mesidin), $C_9H_{11}(NH_2)$, erhält man zunächst in Verbindung mit Salzsäure als federartigen farblosen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallbrei, wenn Nitromesitylen mit Zinn und Salzsäure gekocht und nach Einleiten von Schwefelwasserstoff das Filtrat verdunstet wird. Durch freiwilliges Verdunsten kann man schöne farblose durchsichtige Prismen gewinnen. Werden diese in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich das Mesidin in Oeltröpfchen ab, die in Wasser kaum, in Alkohol leicht sich lösen und bei 0⁰ noch nicht erstarren.

Eine Verbindung mit Zinnchlorid, $2(C_9H_{13}N.HCl) + SnCl_2$, scheidet sich aus der Flüssigkeit, in der Nitromesitylen

reducirt ist, in ziemlich schwer löslichen Nadeln aus, die durch Wasser zersetzt werden.

Das *Oxalat*, $(C_9H_{13}N)_2H_2C_2O_4$, fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn wässerige salzsaure Mesidinlösung mit neutralem Ammonium-Oxalat vermischt wird. Das Salz lässt sich aus Wasser nicht umkrystallisiren, sondern zersetzt sich in einen amorphen Körper.

7) *Brommesitylen*, $C_9H_{11}Br$, bildet sich sofort beim Zusammenbringen beider Substanzen in gleichen Aequivalenten, aber nebenher entstehen auch kleine Mengen höherer Substitutionsproducte. Das mit Natronlauge gewaschene Product giebt bei 190—220° ein wenig eines prächtig roth gefärbten Destillats, dessen Farbe nach Zusatz von Wasser sofort verschwindet. Zwischen 220 und 230° geht die Hauptmenge des Präparats über.

Das Brommesitylen ist ein farbloses Oel von 225° Siedepunkt, gewürzhaftem Geruch, 1,3191 spec. Gew. bei 10° C. und erstarrt in Kältemischungen völlig zu Krystallen, die bei — 1° schmelzen.

8) *Nitrobrommesitylen*, $C_9H_{10}(NO_2)Br$, bildet sich aus dem vorigen bei Behandlung mit einem Gemisch rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure. Der durch Eingiessen in Wasser erhaltene Krystallbrei wird aus Alkohol umkrystallisirt und giebt zuerst haarförmige Krystalle von Binitrobrommesitylen, später das verlangte Product. Aus Alkohol scheidet es sich in farblosen Krystallen von 54° Schmelzpunkt ab.

9) *Binitrobrommesitylen*, $C_9H_9(NO_2)_2Br$, erhält man beim Uebergiessen von Brommesitylen mit rauchender Salpetersäure und Lösen in Alkohol. Aus letzterem scheidet es sich in farblosen Nadeln von 189—190° Schmelzpunkt aus, die wenig in kaltem, leichter in heissem Weingeist sich lösen und erwärmt moschusähnlich riechen.

10) *Brommesitylensäure*, $C_9H_9BrO_2$, entsteht beim Erhitzen des Brommesitylens mit Kalibichromat und Schwefelsäure. Durch Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure reinigt man die sehr schwerlösliche Säure, welche in heissem Alkohol leicht sich löst und daraus in schönen durch-

sichtigen farblosen Prismen anschiesst. Sie schmilzt bei 212° und sublimirt höher erhitzt in langen Nadeln.

Ihr *Barytsalz*, $(C_9H_8BrO_2)_2Ba$, krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Das *Kalksalz*, $Ca(C_9H_8BrO_2)_2$, krystallisirt in haarfeinen langen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Das Kalisalz, $C_9H_8BrO_2K$, scheidet sich aus absolutem Alkohol in undeutlichen Krystallen ab. Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

11) *Bibrommesitylen*, $C_9H_{10}Br_2$, bleibt bei der Destillation des Brommesitylens (s. oben) als Retortenrückstand bei 230°. Man krystallisirt ihn aus Alkohol und erhält dabei Bi- und Tribrommesitylen. Aehnlich ist das Resultat, wenn Mesitylen mit 2 Acq. Brom behandelt wird. Aus viel heissem Alkohol scheidet sich zuerst das Tribrommesitylen aus, später das Bibrommesitylen. Letzteres reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Beseitigung der ersten Anschüsse. Das Bibrommesitylen bildet lange farblose Nadeln von 60° Schmelzpunkt und 285° Siedepunkt. Unzersetzt flüchtig.

12) *Tribrommesitylen*, $C_9H_9Br_3$, welches schon Cahours und Hofmann darstellten, ist in kaltem Weingeist fast unlöslich, in heissem schwer löslich. Es krystallisirt daraus in farblosen Nadeln. Besser lösen sich diese in Benzol und scheiden sich dann in gut ausgebildeten durchsichtigen monoklinischen Prismen ab. Schmelzpunkt 224°

V.

Ueber das Mesitylen.

Uvitinsäure. Trimesinsäure.

Unter den Oxydationsproducten des Mesitylens waren besonders bemerkenswerth die *Trimesinsäure* (dies. Journ. **102**, 249) und eine intermediäre Säure, *Mesidinsäure*, welche beide R. Fittig und E. v. Furtenbach nun genauer untersucht haben (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 292).

Die Mesidinsäure erhielten die Vff., als sie das Oxydationsproduct der Mesitylensäure durch Kalibichromat und Schwefelsäure reinigten, um daraus Trimesinsäure zu gewinnen. Es wurde nämlich die rohe Trimesinsäure in Ammoniak gelöst, mit Chlorbaryum gefällt und das Filtrat vom gefällten trimesinsauren Baryt mit Salzsäure versetzt. Dabei schied sich die Mesidinsäure aus. Da sich aber zeigte, dass diese Säure identisch ist mit der von Finckh zuerst aus Brenztraubensäure dargestellten Uvitinsäure, so haben die Vff. den Namen Mesidinsäure aufgegeben und dafür den letzteren beibehalten.

Die Oxydationsproducte des Mesitylens sind also folgende:

C_9H_{12},	$C_9H_{10}O_2$,	$C_9H_8O_4$,	$C_9H_6O_6$.
Mesitylen	Mesitylensäure	Uvitinsäure	Trimesinsäure

Uvitinsäure. Behufs ihrer Darstellung oxydirt man Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure, löst das Product in kohlensaurem Natron und fällt wieder durch Salzsäure. Der Niederschlag wird durch Kochen mit Zinn und Salzsäure vom Nitroproduct befreit, die ausgeschiedene Masse in Soda gelöst und wieder durch Salzsäure ausgefällt, wodurch das hierbei ausgefallene Gemisch von Mesitylensäure und Uvitinsäure einer Destillation mit Wasser unterworfen, wobei Uvitinsäure rein in der Retorte zurückbleibt.

Aus Wasser krystallisirt sie in farblosen feinen Nadeln, aus Weingeist in undeutlichen Gruppen. Jn kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem sehr schwer löslich, wird sie von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Schmelzpunkt 287—288°. Unzersetzt sublimirbar. Zusammensetzung $C_9H_8O_4$. Zweibasige Säure.

Das *Barytsalz*, $C_9H_6BaO_4 + H_2O$. Leicht in Wasser löslich, krystallisirt in blumenkohlähnlichen Massen.

Das *Kalksalz*, $C_9H_6CaO_4 + H_2O$. Kleine silberglänzende Krystalle, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich.

Das Kalisalz, $C_9H_6K_2O_4$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden durchsichtigen Krystallen, die sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist sich lösen.

Das *Silbersalz*, $C_9H_6Ag_2O_4$. Flockiger, in kaltem Wasser kaum löslicher Niederschlag, ziemlich lichtbeständig. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in verästelten Krystallgruppen.

Das *Kupferoxydsalz*, $C_9H_6Cu_2O_4$. Hellblauer voluminöser Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist in kaltem Wasser unlöslich, aus siedendem in farblosen Nadeln krystallisirbar.

Das *Eisenoxydsalz*, ein hellbrauner voluminöser unlöslicher Niederschlag.

Das *Zinksalz*, weisser in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag.

Der *Aethyläther*, $C_9H_6(C_2H_5)_2O_4$, ölige Tropfen, die erstarren und aus Weingeist gereinigt, farblose, bei 35° schmelzende Krystalle, unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich.

Durch Kochen mit Kalibichromat und Schwefelsäure geht die Uvitinsäure in Trimesinsäure über.

Trimesinsäure. Die Eigenschaften sind früher (dies. Journ. a. a. O.) angeführt.

Das *neutrale Natronsalz*, $C_9H_3Na_3O_6$, krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung undeutlich und ist in Alkohol fast ganz unlöslich.

Das *saure* Salz, $C_9H_5NaO_6$, krystallisirt in schönen glänzenden Blättern, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Das *saure Kalisalz*, $C_9H_5KO_6$, gleicht dem vorigen in Löslichkeit und bildet glänzende Nadelbüschel. — Das neutrale Salz ist leicht löslich.

Das *saure Barytsalz*, $Ba(C_9H_5O_6)_2 + 4H_2O$, scheidet sich in haarfeinen langen glänzenden Nadeln aus, wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich.

Das *neutrale Kalksalz*, $(C_9H_3O_6)_2Ca_3 + H_2O$, krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung in warzigen Aggregaten.

Das *neutrale Zinksalz*, $Zn_3(C_9H_3O_6)_2 + 2H_2O$, scheidet sich bei Wechselzersetzung allmählich in harten glänzenden durchsichtigen Prismen ab, in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem sehr schwer löslich.

Das *Eisenoxydsalz* ist ein hellbrauner amorpher unlöslicher Niederschlag.

Das *Nickelsalz* verhält sich wie das Zinksalz und bildet grüne Nadelbüschel.

Das *Kupfersalz*, $Cu_3(C_9H_3O_6)_2$, hellbrauner, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag, der im Exsiccator getrocknet H_2O enthält.

Das *Bleisalz,* weisser voluminöser, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Der *Aethyläther*, $C_{15}H_{18}O_6$, krystallisirt aus Alkohol in langen seidenglänzenden Prismen von 129° Schmeizpunkt.

Verhalten der Säure gegen Kalk. Wird Trimesinsäure mit überschüssigem Kalk der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man als Hauptproduct Benzol ($C_9H_6O_6 - 3CO_2 = C_6H_6$). Hiermit ist der Uebergang von einem Fettkörper (Aceton) in die aromatische Reihe festgestellt und zwar Schritt für Schritt mittelst einfacher durch Gleichungen verfolgbare Reactionen.

Daraus folgt also: Die Trimesinsäure ist ein Benzol, in welchem 3H durch 3COHO ersetzt sind. Demnach ist das Mesitylen ein wirkliches Trimethylbenzol und die genannten Abkömmlinge haben folgende Constitutionsformeln:

$$\underbrace{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}}_{\text{Mesitylen}}, \quad \underbrace{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO.HO\end{cases}}_{\text{Mesitylensäure}}, \quad \underbrace{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO.HO\\CO.HO\end{cases}}_{\text{Uvitinsäure}}, \quad \underbrace{C_6H_3\begin{cases}CO.HO\\CO.HO\\CO.HO\end{cases}}_{\text{Trimesinsäure}}.$$

Das dem Mesitylen isomere Pseudocumol muss nebst seinen Derivaten andere Structurformeln haben.

VI.

Ueber Xylol und Methyltoluol.

Die früher beobachtete Identität des aus dem Steinkohlenöl erhaltenen Xylols mit dem künstlichen Methyltoluol (dies. Journ. **98**, 54 u. **100**, 174) bot in Bezug auf die beiden Nitroverbindungen einige Zweifel dar. Deshalb haben Fittig, W. Ahrens und L. Mattheides die Untersuchung darüber

wieder aufgenommen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 15) und folgende Resultate erhalten.

1) Dinitroxylol und Dinitromethyltoluol.

Xylol und Methyltotuol verwandeln sich leicht in der Wärme mit rauchender Salpetersäure in die Dinitroverbindung. Während aber das erstere ein einheitliches Product liefert, welches aus Alkohol in grossen glatten Nadeln von 93° Schmelzpunkt krystallisirt, giebt das zweite Anlass zur Bildung zweier isomerer Verbindungen, die sich durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen. Die schwerer lösliche Verbindung, von den Vff. *α-Dinitromethyltoluol* genannt, krystallisirt in langen dünnen Nadeln von 123,5° Schmelzpunkt; die leichter lösliche, *β-Dinitromethyltoluol*, in grossen farblosen monoklinen Gestalten vom Ansehen der Kalkspathrhomboëder und 93° Schmelzpunkt.

Reductionsproducte der beiden Dinitroverbindungen.

Nitroamidxylol, $C_8H_8(NO_2)NH_2$, entsteht bei der Behandlung des Dinitroxylols mit Schwefelammon. Die rothe Lösung giebt beim Verdampfen die Base, welche in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt als gelber Niederschlag sich ausscheidet. Aus heissem Wasser und heissem Alkohol krystallisirt sie in orangerothen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in grossen rothen Krystallen. Schmelzpunkt 123°. Löslichkeit in kaltem Wasser höchst gering, in heissem etwas besser, in Alkohol beträchtlich beim Kochen.

Die *salzsaure Verbindung*, $C_8H_8(NO_2)NH_2.HCl$, liefert kleine gelbliche Nadeln, aus Alkohol grössere Krystalle, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das *schwefelsaure Salz*, $(C_8H_8(NO_2)NH_2)_2SH_2O_4$, bildet aus Alkohol garbenartig gruppirte Nadeln, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das *oxalsaure Salz*, $(C_8H_8(NO_2)NH_2)_2C_2H_2O_4$, schiesst aus Alkohol in büschelförmigen Nadeln an, leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Diamidxylol, $C_8H_8(NH_2)_2$, entsteht durch Behandlung des Dinitroxylols mit kochender Salzsäure und Zinn, Einleiten

von Schwefelwasserstoff und Eindampfen. Wenn nicht alles Zinn entfernt worden — was bei der schwierigen Zersetzbarkeit der zu erwähnenden Verbindung leicht geschieht — so scheiden sich zunächst monokline Prismen von $\mathrm{C_8H_{12}N_2,2HCl + SnCl_2}$ (Sn = 118) aus; sonst erhält man aus der noch stark salzsauren Lösung beim Erkalten das *salzsaure Diamidxylol*, $\mathrm{C_8H_8(NH_2)_2 . 2HCl}$, in farblosen monoklinen Prismen, die am Licht sich färben und leicht in Wasser sich lösen. Wird diese Verbindung mit Ammoniak gefällt, so scheidet sich die Base $\mathrm{C_8H_8(NH_2)_2}$ krystallinisch ab. Aus Wasser umkrystallisirt bildet das Diamidxylol feine farblose Nadeln, von 152° Schmelzpunkt, die sich schnell am Licht färben, in kaltem Wasser wenig, in heissem und in Weingeist leicht sich lösen.

Schwefelsaures Diamidxylol, $\mathrm{C_8H_{12}N_2 . H_2SO_4}$, ist ein krystallinisches Pulver, in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

α-Nitroamidmethyltoluol, $\mathrm{C_8H_8(NO_2)NH_2}$, krystallisirt aus Weingeist in langen goldgelben Nadeln von 96° Schmelzpunkt, schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol löslich, sublimirbar. Darstellung wie die der entsprechenden Xylolverbindung.

Das *salzsaure* Salz krystallisirt in langen gelblichen Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen und durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt werden. Zusammensetzung $\mathrm{C_8H_8(NO_2)NH_2 . HCl}$.

Das β-Dinitromethyltoluol lieferte keine gut charakterisirte Base, sondern schien sogleich in die Diamidverbindung überzugehen.

2) Trinitroxylol und Trinitromethyltoluol.

Trinitroxylol entsteht schon in der Kälte, rasch in gelinder Wärme, wenn concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure angewendet werden. Es ist in kaltem Weingeist fast unlöslich, in kochendem schwer löslich und setzt sich daraus in dünnen farblosen Nadeln oder Blättchen von 176 bis 177° Schmelzpunkt ab.

Trinitromethyltoluol entsteht eben so leicht und unterscheidet sich vom vorigen durch seine grössere Löslichkeit

in Weingeist, grössere Krystallbildung und deren Schmelzpunkt, welcher bei 137° liegt und durch noch so häufiges Umkrystallisiren sich nicht ändert. Es giebt nur eine Trinitroverbindung.

Gegen *reducirende Substanzen* verhalten sich diese beiden Verbindungen ganz verschieden. Das Trinitroxylol geht durch Schwefelammon leicht in *Dinitroamid*- und *Nitrodiamidxylol* über, welches letztere schön rothe glänzende Nadeln bildet (s. Bussenius u. Eisenstuck, dies. Journ. **80**, 340). — Das Trinitromethyltoluol wird zwar auch leicht reducirt, aber die entstandenen Producte zersetzen sich schnell.

3) Dibromxylol und Dibrommethyltoluol.

Dibromxylol, $\text{€}_8H_8Br_2$, bildet sich leicht aus gut abgekühltem Xylol mit überschüssigem Brom. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen perlglänzenden Blättern von 69° Schmelz- und 255—256° Siedepunkt. Wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich. Durch Kalitinctur zersetzt es sich nicht. — Was Riche und Bérard für Producte erhielten, als sie Brom auf Xylol einwirken liessen, kann man schwer erkennen, nur weichen ihre Resultate von denen der Vff. ganz und gar ab.

Dibrommethyltoluol, $\text{€}_8H_8Br_2$, wie das vorige dargestellt, gleicht diesem äusserlich in höchstem Grade. Aber der Schmelzpunkt desselben ist = 72—73°, aus wie verschiedenen Krystallisationen man es auch gewonnen haben mag. Ob dieser geringe Unterschied im Schmelzpunkt hinreichend sei, eine Verschiedenheit zwischen den beiden Bromsubstituten annehmbar zu machen, lassen die Vff. dahin gestellt.

Die Nitroproducte der Dibromsubstitute.

Gegen rauchende Salpetersäure verhalten sich beide ganz gleich, auch die Eigenschaften beider waren gleich bis auf kleine Unterschiede im Schmelzpunkt. Da aber das Hauptproduct von einem anderen schwerer schmelzbaren durch Krystallisation zu trennen ist, so kann man auf jene Unterschiede keinen hohen Werth legen.

Das *Nitrodibromxylol*, $\text{€}_8H_7(N\Theta_2)Br_2$ und *Nitrodibrommethyltoluol* krystallisiren aus Weingeist in langen farblosen

Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Ersteres schmilzt bei 108°, letzteres bei 111—112°.

4) Die Oxydationsproducte des Xylols und Methyltoluols.

Beide Kohlenwasserstoffe werden durch Salpetersäure in Toluylsäure verwandelt und diese bot durchaus keine Verschiedenheit dar.

Schlüsse aus den bisherigen Versuchen.

Eine Verschiedenheit zwischen Dimethylbenzol (Methyltoluol) und dem Xylol zeigt sich besonders bei den Nitroverbindungen. Die Vff. sind der Ansicht, dass die Ursache davon in der ungleichen Constitution liege, insofern im synthetischen Methyltoluol das zweite Methylatom ein anderes Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzt als im Xylol. Dieses hat, wie es scheint, auf die physikalischen Eigenschaften keinen Einfluss, sondern macht sich erst bei Substitutionen bemerkbar. Nur bleibt es räthselhaft, warum bei den Bromsubstitutionen keine Differenzen in die Augen fallen.

Ausser den oben genannten hat Ahrens noch einige Derivate untersucht.

Nitrobromxylol, $C_8H_8(NO_2)Br$, ist eine schwach gelbe am Licht sich röthende Flüssigkeit, welche bei 260—265° siedet, sich aber dabei theilweis zersetzt. Darstellung: durch Eintragen des Bromxylols in rauchende Salpetersäure.

Parabromtoluylsäure, $C_8H_7BrO_2$, scheidet sich aus heissem Alkohol als krystallinisches Pulver von 205–206° Schmelzpunkt aus, in Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich. Darstellung: durch Kochen des Bromxylols mit Kalibichromat und Schwefelsäure.

Ihr *Barytsalz*, $(C_8H_6BrO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

Das *Kalksalz*, $(C_8H_6BrO_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet lange verästelte Nadeln, die sich in Wasser leichter als das vorige Salz lösen.

Das *Silbersalz*, $C_8H_6BrAgO_2$, ist ein flockiger, in Wasser unlöslicher, nicht lichtbeständiger Niederschlag.

Der *Aethyläther*, $C_8H_6Br(C_2H_5)O_2$. Ein farbloses angenehm riechendes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Erstarrt bei — 5⁰ und siedet bei 270—275⁰ ohne Zersetzung.

Nitroparabromtoluylsäure, $C_8H_6(NO_2)BrO_2$, entsteht durch Lösen der Parabromtoluylsäure in warmer rauchender Salpetersäure und Zusatz von Wasser. Der gelbe flockige Niederschlag, an Baryt gebunden und durch Salzsäure wieder abgeschieden, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen von 175—176⁰ Schmelzpunkt, ziemlich leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Das *Barytsalz*, $(C_8H_5(NO_2)BrO_2)_2Ba + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in langen farblosen Nadeln.

Das *Kalksalz*, ebenfalls $3H_2O$ enthaltend, scheidet sich aus concentrirter Lösung in warzenförmigen Aggregaten aus.

Paradibromtoluylsäure, $C_8H_6Br_2O_2$, entsteht langsam bei Oxydation des Dibromxylols durch Kalibichromat und Schwefelsäure. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in mikroskopischen Nadeln von 185—186⁰ Schmelzpunkt, unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Das *Barytsalz* mit $9H_2O$ krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Das *Silbersalz* in Wasser unlöslicher amorpher Niederschlag.

Dixylyl, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$, ist ein farbloses stark lichtbrechendes Liquidum von 290—295⁰ Siedepunkt. Man erhält es durch Eintragen von Bromxylol in das Gemenge von Toluol und Xylol, in welchem sich Natrium befindet, Abdestilliren und Fractioniren des Destillats.

Vollrath erhielt aus dem Chlortolyl auf analoge Art einen Kohlenwasserstoff von gleichen Eigenschaften. Ob dieser aus dem von Vollrath angewandten durch Monochlorxylol verunreinigten Präparat abstammt?

VII.

Versuche mit Phosgen und Phosgenäther.

Dr. Th. Wilm und Dr. G. Wischin haben die in der Ueberschrift genannten Substanzen auf eine grosse Anzahl organischer Verbindungen einwirken lassen und theilen darüber Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 150).

Hauptsächlich wurde der Phosgenäther der bequemen Handhabung halber in Anwendung gebracht. Resultatlos war das Experimentiren mit Ameisen-, Essig-, Bernsteinäther, mit Benzol, Naphtalin und Amylwasserstoff. Eben so wenig gelang die Darstellung der Oxalsäure aus Phosgenäther und Cyankalium, denn es bildete sich der erwartete Cyanameisenäther, $Cy[C_2O_2]C_4H_5O_2$, der sich mit Kalilauge in Oxalsäure umsetzen sollte, nicht. Auch die Einwirkung des Natriumamalgams auf Phosgenäther verlief nicht nach der Gleichung

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix} + Na_2 = \left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix} + 2NaCl,$$

sondern der Phosgenäther zerfiel geradezu in Chlornatrium, Kohlenoxyd und Kohlensäureäther. Deshalb misslangen auch wohl alle Versuche, in denen durch Eintragen von Natrium in das Gemisch von Phosgenäther mit Haloidverbindungen verschiedene Alkoholradicale 1-, 2- und 3-basische Säuren dargestellt werden sollten.

Aldehydammoniak und Phosgenäther gaben nicht Acetessigsäure (Wichelhaus), sondern Aldehyd, Carbaminsäure und Salzsäure.

Milchsäure bildet sich nicht, wenn in ein Gemisch von Alkohol und Phosgenäther Natrium eingetragen wird, denn mit Alkohol erwärmt, geht der Phosgenäther in Kohlensäureäther über.

Phenylsäure, Phosgenäther und Natrium liefern, wenn man sie der heftigen Reaction überlässt, Salicylsäureäther und Kohlensäurephenyläther, kalt aber nicht.

Am leichtesten substituirt sich die Gruppe $[C_2O_2]C_4H_5O_2$ des Phosgenäthers in die typischen Wasserstoffatome von Ammoniakderivaten, z. B. des Harnstoffs.

Wird 1 Aeq. Harnstoff mit 1 Aeq. Phosgenäther im Kolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt, so zerfällt er in Salzsäure und Allophansäureäther, woraus die Vff. schliessen, der letztere sei ein durch $[C_2O_2]C_4H_5O_2$ substituirter Harnstoff $N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2 . C_4H_5O_2 . H\\ H_2\end{matrix}\right.$; dagegen wendet Kolbe ein: er sei vielmehr Carbaminsäureäther, der an Stelle des Amids Harnstoff minus HO enthalte.

$$\underbrace{H_2N[C_2O_2]O . C_4H_5O}_{\text{Carbaminsäureäther}}; \quad \underbrace{(C_2O_2)H_2\begin{matrix}N\\ H\end{matrix}\Big\} N[C_2O_2]O . C_4H_5O.}_{\text{Allophansäureäther}}$$

Acetylen wirkt so wenig auf Phosgen als die Chloride der Hydrüre von Alkoholradicalen und endlich konnte auch keine Reaction des Phosgens gegen Siliciumwasserstoff eingeleitet werden.

Dagegen verhält sich das Anilin wie der Harnstoff sehr different gegen Phosgenäther und über dessen Einwirkung theilen die Vff. Folgendes mit (ibid p. 157).

Wenn 1 Aeq. Phosgenäther mit 2 Aeq. Anilin vermischt wird, so findet sehr heftige Einwirkung statt und wird nach Beendigung derselben die krystallinische Masse mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, so zieht dieses Anilinsalz aus und *Carbanilidsäureäther* hinterbleibt.

$$Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 + 3C_{12}H_7N = N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right.[C_2O_2]C_4H_5O_2 +$$
$$C_{12}H_7N . HCl.$$

Aus heissem Wasser sondert sich der letztere Aether erst milchig, dann in langen weissen Nadeln aus, die unlöslich in kaltem, löslicher in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 51,5—52^0 und sublimiren prachtvoll. Siedepunkt 237—238^0. Die Dämpfe riechen verdünnt nach Bittermandelöl und reizen die Augen zu Thränen.

Der Carbanilidsäureäther ist isomer mit dem anthranilsauren Aether und verhält sich wie die Urethane. Denn durch Alkalien oder andere starke Basen ist nicht die Säure an diese übertragbar, sondern er zerfällt in Kohlensäure,

Anilin und Alkohol. Wahrscheinlich ist dies dieselbe Verbindung, die Hofmann aus Carbonil oder Anilocyansäure mit Alkohol erhielt.

Durch concentrirte Kalilauge zerfällt er theilweis in Kohlensäure, Alkohol und Anilin, theilweis, indem letzteres auf einen Antheil unzersetzten Aethers einwirkt, in *Biphenylcarbamid* (Biphenylharnstoff). Diese Verbindung hatte die von Hofmann ihr beigelegten Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt (Hofmann 205°) 225°, auch scheint ihre Löslichkeit in Alkohol geringer zu sein.

Man erhält den Biphenylharnstoff leicht durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Carbanilidsäureäther und Anilin im zugeschmolzenen Rohr auf 160°.

Wird Ammoniak auf dieselbe Weise mit Carbanilidsäureäther erhitzt, so bildet sich nicht der Monophenylharnstoff, sondern blosser Harnstoff, wenn aber verdünntes wässeriges Ammoniak genommen wird, entsteht Biphenylharnstoff. Auch durch Wechselwirkung von Aethylurethan mit Anilin konnte kein Monophenylharnstoff gewonnen werden, sondern nur Biphenylcarbamid.

VIII.

Kleinere Notizen.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.

1) Ueber das Aussalzen der Seife.

Bekanntlich wird bei der Fabrikation von Kernseife auf indirectem Wege Kaliseife in starker Lösung mit einer gewissen Menge Kochsalz versetzt. Man nimmt an, dass bei Zufügung einer hinlänglichen Menge Kochsalz das Kali wenigstens grossentheils, unter Bildung einer äquivalenten Menge Chlorkalium, durch Natron ersetzt wird. Man schreibt aber die Geschmeidigkeit einer auf indirectem Wege fabricirten Seife der Beimengung einer gewissen Menge Kaliseife zu (siehe z. B. Wagner, chemische Technologie).

Nirgends habe ich jedoch eine bestimmte Angabe gefunden, hinsichtlich der Frage, *wie viel* Kali bei der üblichen Fabrikationsmethode durch Natron ersetzt werde; und aus diesem Grunde wird es nicht überflüssig sein, die Resultate einer in dieser Hinsicht ausgeführten Untersuchung kurz mitzutheilen.

In meinem Wohnorte Delft wird in der renommirten Seifensiederei der Firma Bousquet & Co. eine Kernseife fabricirt, welche bei einer vorzüglichen Güte eine angenehme Geschmeidigkeit hat. Zur Bereitung dieser Seife werden 1100 Kilogrm. Fett mit der zur Verseifung erforderlichen Menge Kalilösung erhitzt; sobald die Kaliseife fertig ist, werden 450 Liter einer 25procentigen Kochsalzlösung zugefügt und sodann die ganze Masse einige Zeit tüchtig durchgearbeitet. Darauf wird der Inhalt des Siedekessels sich selbst überlassen. Sobald sich die Seife von der kalihaltigen Salzlösung getrennt hat, wird letztere abgelassen und eine zur Lösung der Seife erforderliche Menge Wasser zugegeben. Aus dieser Lösung wird endlich durch Eingiessen von 450 Liter der 25procentigen Kochsalzlösung die Seife *zum zweiten Male* abgeschieden und nach tüchtigem Rühren erkalten gelassen. Im Ganzen wird also genug Kochsalz zugefügt, um die aus 1100 Kilogrm. Fett gebildete Kaliseife in die entsprechende Natronverbindung umzusetzen. 1100 Kilo Stearin würden 217 Kilogrm. NaCl bedürfen; und 900 Liter der 25procentigen Kochsalzlösung (spec. Gew. 1,19) enthalten 268 Kilogrm. Kochsalz.

Von der *zweimal ausgesalzenen* Seife wurde ein Stück vorsichtig verkohlt und die rückständige Masse mit Wasser erschöpft. Die Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt A und B. In A wurde nach Uebersättigung mit Salpetersäure das Chlor durch Titriren mit Silberlösung bestimmt. Ich fand so 0,0690 Grm. Cl.

Die Portion B wurde mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die Menge zurückgebliebenen Chlornatriums und Chlorkaliums betrug 0,8302 Grm. In diesem Gemenge wurde jetzt das Chlorkalium als Kalium-Platinchlorid bestimmt. Ich bekam 1,1754 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich nun Folgendes ableiten:

Wenn wir annehmen dürfen, dass die Menge Chlor in der Portion A bestimmt von Chlorkalium und Chlornatrium herrührte, die beim Aussalzen mechanisch eingeschlossen wurden, und dass von beiden Salzen gleiche Mengen in die Seife eingingen, so finden wir aus der Chlorbestimmung in der Portion A:

$$0,0690 \text{ Cl} = \underbrace{0,0641 \text{ NaCl} + 0,0641 \text{ KCl}}_{0,1282}.$$

Aus B: Chlorüre im Ganzen aus der Asche durch Sättigen mit Salzsäure gebildet 0,8302.

Die Differenz 0,8302 — 0,1282 = 0,7020 repräsentirt dann die Menge KCl + NaCl, welche aus den an Fettsäuren gebundenen Basen gebildet wurde; davon war 0,2947 Chlorkalium, denn die Menge Chlorkalium (0,0641), welche wir als *Gemengtheil* der Seife angenommen haben, bildet 0,2100 Kaliumplatinchlorid. Ziehen wir dies ab von der totalen Menge an Doppelsalz 1,1754, welche wir bei der Untersuchung von B bekommen haben, so behalten wir 0,9654 für Kaliumplatinchlorid, gebildet aus dem an Fettsäure gebundenen Kali und daraus findet man zuletzt 0,2947 KCl.

Also Chlorüre gebildet aus den an Fettsäure gebundenen Basen (KCl + NaCl) . . . . = 0,7020
KCl darin enthalten . . . . = 0,2947
Bleibt für NaCl . . . . = 0,4073

Endlich: 0,2947 Chlorkalium entsprechen 0,1862 wasserfreies Kali; 0,4073 Chlornatrium = 0,2158 wasserfreies Natron an. Die Mengen 0,1862 und 0,2158 verhalten sich zu einander wie 46,3 p.C. zu 53,7 p.C.

So kommen wir also zu dem Resultate, dass, wenn wir dem Chlorkalium und Chlornatrium gleichen Werth als Beimischungen der Seife zuerkennen, bei dem Aussalzen nur etwa die Hälfte des Kali durch Natron ersetzt wurde.

Dass der Chlorgehalt der Asche von gleicher Menge NaCl und KCl herrühre, ist eine Voraussetzung, die sich nicht controliren lässt. Man hat aber, wie ich meine, keinen sicheren Grund, anzunehmen, dass bei der oben beschriebenen

Fabrikationsmethode verhältnissmässig *mehr* KCl als NaCl eingeschlossen werden muss; vielmehr bin ich geneigt, das Gegentheil für wahrscheinlich zu halten, und in diesem Falle wird die Berechnung einen noch grösseren Kaligehalt der Seife angeben müssen.

---

2) Eine merkwürdige Holzversteinerung.

Vor einiger Zeit schickte mir Herr Dr. J. de Vry zur Untersuchung einige Stücke Holz von *Colbertia ovata*, einem auf Java wachsenden Baume, der von den Eingeborenen Kaju Sempun (Kaju = Holz) genannt wird; ausserdem empfing ich ein Stück desselben Holzes, wie es sich allmählich beim Liegen im Wasser eines gewissen Baches versteinert hatte. Letzteres hatte ganz und gar das Aussehen eines braunen Sandsteins und liess seine Herkunft keineswegs errathen. Die mikroskopische Untersuchung des Gesteins lehrte jedoch bald, dass man es in der That mit einem versteinerten Holze zu thun hatte, denn an einem sehr dünnen durch Schleifen präparirten Schnitte war die Structur des Holzes noch ganz deutlich wahrzunehmen.

Um einige Auskunft darüber zu erhalten, welche chemische Veränderung die anorganischen Bestandtheile des Holzes erlitten hatten und welcher Ursache die Versteinerung desselben zugeschrieben werden möchte, analysirte ich sowohl die Asche des Holzes als auch die daraus hervorgegangene Steinmasse.

Das lufttrockene Holz gab 1,9 p.C. Asche von folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	58,8
Phosphorsäure	1,8
Kohlensäure	8,6
Eisenoxyd	1,5
Thonerde	Spur
Manganoxyd	0,1
Kalk	12,8
Magnesia	2,7
Kali	11,3
Natron	1,8
	99,4

Die Asche sah nicht homogen aus und bestand zum Theil aus einem feinen weissen Pulver, zum Theil aus ziemlich langen zähen weissen Nadeln; in letzteren war mehr Kieselsäure als in der pulverigen Substanz enthalten, ja ich glaube sogar dass sie fast ganz daraus bestanden.

Das versteinerte Holz zeigte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	98,0
Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde	1,3
Kalk	Spur
Organische Substanz und Wasser	0,7
	100,0

Wenn man die Resultate beider Analysen mit einander vergleicht, so sieht man, dass die ziemlich grosse Menge Kalk und Alkali aus dem Holze bei der Versteinerung fortgeschafft wurde. Ich glaube den chemischen Process, welcher dabei stattgefunden hat, auf folgende Weise deuten zu können.

Das Wasser, worin das Holz versteinert wird, enthält vermuthlich neben aufgelöster Kieselsäure viel Kohlensäure; die Kieselsäure setzt sich allmählich in dem Holze ab, während die Basen Kalk, Magnesia, Kali und Natron, unter dem Einflusse der Kohlensäure gelöst und entfernt werden. Vielleicht übt die im Holze schon vorhandene Kieselsäure, welche entweder ganz frei oder an Alkalien gebunden war, eine Anziehung auf die im Wasser gelöste Kieselsäure aus; vielleicht wird auch die Aufnahme der Kieselsäure zum Theil durch die organische Structur des Holzes bedingt.

---

3) Analyse einer Smalte.

Die Analyse einer prächtigen, feurigen, Ultramarin ähnlichen Smalte lieferte mir folgende Resultate:

Kieselsäure	63,7
Bleioxyd	2,7
Kobaltoxydul	5,7
Kali	20,1
Thonerde	4,0
Eisenoxyd	1,3
Wasser	1,7
	99,2

Von Nickeloxydul war keine Spur zu finden.

4) Eine Zink-Eisen-Legirung.

Es ist bekannt, dass Eisen von schmelzendem Zink gelöst wird. Nirgend findet man aber einer bestimmten Legirung der beiden Metalle Erwähnung gethan; ebensowenig wird angegeben, *wie viel* Eisen von Zink gelöst werden kann.

Das ausführliche Lehrbuch der anorganischen Chemie von Dr. F. Otto (4. Aufl., 3. Abth., S. 185) sagt über die Legirungen des Zinks und Eisens nur Folgendes:

„Schmelzendes Zink löst Eisen auf, deshalb ist das in eisernen Gefässen geschmolzene Zink des Handels stets eisenhaltig. Der Gehalt an Eisen ist Ursache, dass sich solches Zink viel leichter in Säuren löst, als reines Zink."

Vor einiger Zeit wurde mir eine Metallmasse zur Untersuchung übergeben, welche sich während des wochenlangen Schmelzens von Zink in eisernen Gefässen auf dem Boden derselben abgesetzt hatte und wegen seines relativ hohen Schmelzpunkts sehr hinderlich war und darum, nachdem es sich in ziemlicher Menge angesammelt hatte, als unnütz zur Seite gelegt wurde. Das Metall sah sehr schön und glänzend auf dem Bruch aus, jedoch ganz anders als reines Zink, viel weisser und zackiger. Es löste sich mit stürmischer Heftigkeit in verdünnnter Schwefel- und Salzsäure und enthielt 4,6 p.C. Eisen. Wenn die Legirung als eine bestimmte chemische Verbindung betrachtet werden könnte, würde diese am besten mit der Formel $FeZn_{36}$ ($Fe = 56$, $Zn = 32{,}75$) übereinstimmen.

5) Analyse zweier Labradorite.

Auf Veranlassung meines Collegen H. Vogelsang analysirte ich zwei Labradorite, von welchen der eine von Labrador abstammend, ein violettes Farbenspiel zeigte, der andere dagegen weiss, nicht durchsichtig und sehr wenig spaltbar war.

Die Resultate sind folgende:

Violetter Labradorit		Weisser Labradorit	
Kieselsäure . . .	56,21	Kieselsäure . . .	58,1
Thonerde . . .	29,19	Eisenoxyd und Thonerde	27,9
Eisenoxyd . . .	1,31		
Kalk	11,14	Kalk	9,4
Magnesia . . .	0,51	Magnesia	Spur
Natron	1,37	Natron	5,1
Kali	Spur		100,5
Glühverlust . . .	Spur		
	99,73		

(Vgl. H. Vogelsang, sur le labradorite coloré de la côte de Labrador in: Archives Nierlandaises des Sciences exactes et naturelles t. 3, p. 1.)

IX.

Notizen.

1) Darstellung des Alloxans.

v. Liebig empfiehlt dafür folgende Methode, welche beinahe die theoretische Menge und zwar unverändert aufzubewahrendes Product liefert (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 366).

Man trägt die aus ihrer alkalischen Lösung mittelst Salzsäure gefällte rohe Harnsäure in ein Gemenge von 1 Th. roher Salpetersäure (1,42 spec. Gew.) mit 8—10 Th. heissen Wassers (60—70° C.) allmählich ein, so lange bis die Flüssigkeit zwiebelroth geworden ist. Dann erhitzt man bis zum Sieden und filtrirt.

Das Filtrat wird nun mit einer concentrirten Zinnchlorürlösung, die man mit ihrem gleichen Volum roher Salzsäure vermischte, unter Umrühren versetzt. Der nach einiger Zeit gefallene pulverige Niederschlag von Alloxantin wird durch Decantation getrennt, die abgegossene Lösung von neuem mit Zinnsalz und zwar so oft vermischt, bis sie gelb wird, und die einzelnen Portionen des Alloxantins auf Filtern mit destillirtem Wasser unter Zusatz von ein wenig Salzsäure ausgewaschen.

Das auf Ziegelsteinen getrocknete und zerriebene Alloxantin trägt man in eine Mischung von 2 Th. rauchender Sal-

petersäure von 1,5 spec. Gew. und 1 Th. käuflicher von 1,42 spec. Gew., so dass das Ganze einen dicken Brei bildet, lässt diesen einige Tage stehen und wenn bei einer Probe sich die Masse völlig in Wasser löst, breitet man den Brei auf Ziegelsteinen aus, damit er an der Luft trockne.

Völlig lufttrocken erhitzt man das entstandene Alloxan im Wasserbad so lange bis es nicht mehr nach Salpetersäure riecht, löst in heissem Wasser und überlässt das Filtrat der Krystallisation. Die Krystalle sind in der Regel farblos, wasserhell und frei von Salpetersäure und halten sich gut.

Die aus Guano erhaltene Harnsäure ist meist braun und eben so das Alloxan daraus. Dann muss man dieses mit ein wenig Blutkohle entfärben.

Aus der vom Alloxantin abgegossenen Flüssigkeit kann man durch Verdampfen grosse Krystalle von Chlorammonium-Zinnchlorid gewinnen und aus diesen wieder Zinnchlorür, wenn man ihre Lösung auf granulirtes Zinn wirken lässt.

---

2) Synthese des Guajacols.

Die Muthmassung Kekulé's, dass das Guajacol der saure Methyläther des Brenzcatechins, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\ OCH_3\end{matrix}\right.$, sei, fand durch v. Gorup-Besanez's Synthese des Guajacols Bestätigung, nachdem derselbe schon die Zersetzung des Guajacols durch Jod und Phosphor in Jodmethyl und Brenzcatechin beobachtet hatte.

Die Synthese des Guajacols bewerkstelligt v. Gorup durch Erhitzen von Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kali im zugeschmolzenen Rohr auf 170 bis 180° C. Der braune Röhreninhalt nach vollendeter Operation war mit Krystallen von schwefelsaurem Kali durchsetzt und besass den mild aromatischen Geruch nach Perubalsam, der das Guajacol kennzeichnet. Das braune Oel, mit Wasser wiederholt erwärmt, im Wasserstoffstrom getrocknet, destillirte bei 199° farblos über und besass alle Eigenschaften des Guajacols, namentlich die grüne Reaction mit Eisenchlorid und die Fähigkeit mit Kalitinctur einen Krystallbrei zu geben.

Diese Verbindung enthielt 12,84 p.C. Kalium, entsprechend dem sauren Guajacol-Kalium, welches nach der Theorie 12,88 Kalium enthält.

Die Synthese scheint einfach nach dem Schema zu erfolgen:

$$C_6H_6O_2 + KHO + CH_3KSO_4 = K_2SO_4 + H_2O + C_7H_8O_2.$$

Kürzlich wurde in des Vfs. Laboratorium beobachtet, was er schon früher vermuthet hatte, dass auch das rheinische Buchenholztheerkreosot zuweilen viel mehr Kreosot als Guajacol enthält, wie es beim englischen und mährischen Product in der Regel der Fall ist.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 247.)

---

3) Ueber das Atropin.

Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen (dies. Journ. **96**, 429) veröffentlicht K. Kraut einige weitere Resultate neuer Versuche (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 236).

Zersetzung des Atropins durch Baryt. Früher erhitzte der Vf. behufs Spaltung das Atropin mit gesättigtem Barytwasser anhaltend bei 100° und erhielt Tropin, $C_8H_{15}NO_2$ und Atropasäure, $C_9H_8O_2$; letztere war aber ein Veränderungsproduct der Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, durch Baryt.

Man kann nun die Zersetzung des Atropins in Tropin und Tropasäure erreichen, wenn man Barytwasser wochenlang mit Atropin in Berührung lässt und dabei öfters auf 58° erwärmt. Die abgeschiedene Säure giebt an Benzol nur wenig Atropasäure ab und lässt sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren. Nur die letzte Mutterlauge enthält etwas zähe glasartige Substanz, die mit Barytwasser Atropasäure liefert, aber kein Tropin.

Wenn Atropin mit Barytkrystallen und zu wenig Wasser auf 125° erhitzt wird, entsteht etwas Isatropasäure, welche sich nicht bildet, wenn man Atropasäure mit Baryt anhaltend auf 160° erhitzt.

Käufliches Atropin enthält zuweilen eine in kochendem Barytwasser nicht lösliche Base, die ölartig ist und harzartig erstarrt. Durch Lösen derselben in Salzsäure und Zusatz von

Platinchlorid erhält man ein in hellgelben feinen Schuppen niederfallendes Doppelsalz, worin der Base die Zusammensetzung $C_{18}H_{25}NO_4$ zukommt.

Die vom Vf. früher als atropasaurer Kalk beschriebenen Krystalle sind tropasaurer. Von neuem aus reiner Tropasäure dargestellt erhielt er 1) die bekannten Tafeln mit 14,82 bis 14,73 p.C. Krystallwasser, die über Vitriolöl ihr Wasser abgaben; 2) Nadeln eines wasserfreien Salzes mit 15,37 p.C. Kalk, entsprechend $C_9H_9CaO_3$, deren Säure in Benzol unlöslich, in Wasser löslich und von 119,5—120° Schmelzpunkt; 3) Nadeln und Krystallkrusten mit 4,41—10,66 p.C. Wassergehalt.

Die Tafeln werden beim Erhitzen in der Mutterlauge matt und die Nadeln verwandeln sich bei längerem Liegen in der Mutterlauge in Tafeln.

Bis 200° kann das Kalksalz im Wasserstoffstrom erhitzt werden, ohne in atropasaures Salz überzugehen, aber bei 220° wird es rasch zersetzt, Oeltropfen von Bittermandelgeruch gehen über und kohlensaurer, atropasaurer und isatropasaurer Kalk hinterbleiben.

Zersetzung des Atropins durch Salzsäure. Wenn man die Lösung des Atropins in überschüssiger rauchender Salzsäure einige Zeit stehen lässt, so zieht Aether daraus Tropasäure aus. Erhitzt man sie dagegen auf 100°, so bildet sich neben Tropasäure eine in Benzol lösliche Masse, die als amorphes gelbes Harz hinterbleibt und in Weingeist, Aether und kohlensauren Alkalien sich löst. Diese amorphe Säure hat die Zusammensetzung der Atropa- und Isatropasäure, enthält dagegen keine von beiden, nach den betreffenden Lösungsmitteln zu urtheilen. Aber nach längerem Stehen unter Wasser oder beim Kochen mit Barytwasser geht sie in Isatropasäure über.

---

4) Einige Salze der natürlichen und künstlichen Valeriansäure.

Die mehrseitig behauptete Thatsache einer Verschiedenheit gewisser Salze der natürlichen und künstlichen Valeriansäure mit derselben Base hat Dr. C. Stalmann experimentell geprüft (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 129). Er ist zu dem

Ergebniss gelangt, dass in der That in einem einzigen Salze ein erheblicher Unterschied bemerkbar ist und auf Grund desselben nur eine Isomerie, keine Identität der beiden Säuren angenommen werden dürfe.

Als Material diente einerseits die aus Baldrianwurzel abdestillirte Säure von 175° Siedepunkt, andererseits eine aus Fuselöl mit Chromsäure nach Kolbe (Lehrb. **1**, 867) dargestellte von 174,6° Siedepunkt. Die untersuchten Salze sind die des Baryts, Strontians, Zinks und Chinins.

Das *Barytsalz* der natürlichen Säure krystallisirte im Exsiccator in grossen Blättern $\dot{B}aC_{10}H_9O_3 + 2\dot{H}$, die an der Luft etwa $^1/_4$ ihres Wassers verloren. — Das Barytsalz der künstlichen Säure war durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen, sondern trocknete zu einem zähflüssigen Syrup ein. Dies ist der einzige Unterschied zwischen beiden Säuren.

Die *Strontiansalze* erhält man im Exsiccator in blättrigen Krystallen auf gleiche Art, nur die der natürlichen Säure waren besser ausgebildet. Das bei 100° getrocknete Salz entsprach der Formel $\dot{S}rC_{10}H_9O_3$, es verliert aber bei 100° schon etwas Säure.

Die *Zinksalze* krystallisiren ebenfalls in derselben Gestalt und von der natürlichen Säure besser ausgebildet. Ueber Schwefelsäure getrocknet entsprechen sie $\dot{Z}nC_{10}H_9O_3$. Sie schmolzen bei etwa 80° C. und verloren dabei an Säure.

Die *Chininsalze*, von denen man am meisten die Verschiedenheit hervorgehoben, sind gleichwohl in krystallographischer wie chemischer Rücksicht identisch. Aber ihre Zusammensetzung ist nicht die L. Bonaparte's, sondern $C_{40}H_{24}N_2O_4 . \dot{H} . C_{10}H_9O_3$, d. h. um 1 $\dot{H}$ ärmer. Beim Schmelzen (etwa 85° C.) verlieren sie nicht nur Wasser, sondern auch Säure.

---

5) Reduction der Unterschwefelsäure.

Wenn gelöster unterschwefelsaurer Baryt längere Zeit mit Natriumamalgam in Berührung ist, darnach mit Salzsäure übersättigt wird, so entwickeln sich nach R. Otto reichliche Mengen schwefliger Säure und etwas Schwefelwasserstoff, während Schwefel sich abscheidet.

Die Entstehung der schwefligen Säure veranschaulicht der Vf. durch die Gleichung $S_2O_5 + H = 2\ddot{S} + \dot{H}$. Die Bildung des Schwefelwasserstoffs setzt er auf Rechnung einer weiteren Reduction der schwefligen Säure und die des Schwefels auf eine gegenseitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure.

Dass bei dieser Zersetzung der Unterschwefelsäure das *primum movens* der Wasserstoff und nicht etwa eine hohe Temperatur sei, lehrt der Versuch, wenn man ihn in Gefässen, von Schnee umgeben, ausführt. Auch findet keine Abscheidung von schwefelsauren Baryt statt.

Zink und Salzsäure reduciren die Unterschwefelsäure ebenfalls zu schwefliger Säure.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 187.)

---

6) Vierfach weinsaures Chinidin (Cinchonidin).

Wenn nach Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 241) das neutrale Chinidintartrat in kochendem Wasser behandelt und so viel Weinsäure hinzugesetzt wird, bis sich alles in etwa 10 Th. Wasser gelöst hat, so scheidet sich beim Erkalten das vierfachsaure Salz $\text{Є}_{20}H_{24}N_2\Theta \,.\, 2(\text{Є}_4H_6O_6) + 3H_2\Theta$ in schönen langen Prismen ab. Diese verlieren bei 120° ihr Krystallwasser, schmelzen bei 170° und gehen in die amorphe Modification der Base über, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und ganz dem amorphen Cinchonin gleicht, vielleicht mit ihm identisch ist. Sie werden durch kaltes Wasser allmählich, durch kochendes sogleich unter Abscheidung eines weissen Pulvers zerlegt. Im letzteren Fall bilden sich kleine Prismen des neutralen Tartrats $(\text{Є}_{20}H_{24}N_2\Theta)_2 \,.\, \text{Є}_4H_6H_6 + 2H_2\Theta$. Ein Theil des Chinidins bleibt aber in Lösung.

Es ist also ein zweifach weinsaures Chinin nicht darzustellen und was Leers dafür gehalten, muss neutrales Salz gewesen sein.

Die übrigen drei Chinabasen bilden mit Weinsäure keine vierfachsauren Salze, sondern aus Cinchonin- und Conchinin-(Chinidin-)lösungen scheiden sich bei Zusatz von überschüs-

siger Weinsäure die bekannten Bitartrate aus und aus Chininsalz erhält man nur eine syrupdicke Flüssigkeit, die nicht krystallisirt.

Die Weinsäure verhindert die Fällung keiner der Chinabasen durch Ammoniak.

---

7) Ueber den Propylphycit.

Die von Claus aufgestellten Einwürfe gegen Carius' Ansichten über den Propylphycit widerlegt letzterer (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 120) theilweis auf Grund neuer bisher noch nicht veröffentlichter Versuche von Wolff. Er kommt zu dem Resultat, dass Claus einen ganz anderen Körper unter Händen gehabt haben müsse, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Chlorbromhydrins durch Wasser. Dergleichen bilden sich nach Wolff mancherlei. Beweis dafür ist, dass Claus stets nur Kohlensäure, Wolff dagegen stets Oxalsäure als Zersetzungsproduct durch Baryt erhielt; ferner dass Carius und Wolff nie Glycerinsäure bekamen.

Hat Claus wirklich das reine Bichlorbromid unter Händen gehabt, so muss sich dieses mit Wasser in den Glycerinsäurealdehyd zerlegt haben, welcher sich mit schwefelsaurem Silber in Glycerinsäure verwandelte.

Schliesslich erklärt Carius, dass er schon lange den Propylphycit nicht mehr als einsäurigen Alkohol, sondern als Hydroxylglycerin betrachte.

---

8) Synthese des Guanidins.

Von gewissen theoretischen Betrachtungen aus wurde E. Erlenmeyer zu Versuchen über die künstliche Darstellung des Guanidins veranlasst. Er leitete Chlorcyan in weingeistiges Ammoniak und erhitzte die Flüssigkeit einige Zeit in zugeschmolzenem Rohr auf 100°. Noch ehe der Salmiak verschwunden war, liessen sich erhebliche Mengen von Guanidin in der Flüssigkeit nachweisen.

Der Vorgang besteht offenbar in einem Angriff des zuerst sich bildenden Cyanamids auf das Ammoniak des Sal-

miaks und das Endresultat veranschaulicht sich so: $\mathrm{CNCl} + 2NH_3 = \mathrm{CH_5N_3} . HCl$.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 258.)

---

9) Ueber Trichloracetal und die Bildung von Chloral.

Die Ansicht Lieben's, welcher die bei Einwirkung von Chlor auf Alkohol entstehenden Producte als gechlorte Derivate des Acetals erkannte, und daraus folgerte, dass das Chloral sich unter dem Einfluss von Salzsäure auf Trichloracetal bilde, hat Paterno durch den Versuch zu beweisen gesucht.

Man erhält nach ihm (Compt. rend. t. 67, p. 765) Trichloracetal neben Bichloracetal, beim Einleiten von Chlor in Alkohol von 80° C. Zu dem entstandenen Product fügt man Wasser, sammelt und wäscht das sich abscheidende Oel mit Kali und unterwirft es der Destillation. Das Trichloracetal ist in dem über 185° C. übergehenden Destillat enthalten, und, um es rein zu bekommen, destillirt man diesen Theil in einem Strom von Wasserdämpfen, fängt das letzte Viertel besonders auf und behandelt dieses auf dieselbe Weise. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation geht eine kleine Menge krystallinischer Substanz über, welche zwischen Fliesspapier getrocknet, noch einmal destillirt, und aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, das reine Trichloracetal darstellt.

Dasselbe krystallisirt in leichten glänzenden Nadeln, welche dem Caffeïn gleichen, schmilzt bei 72° und siedet bei 230° C. unter theilweiser Zersetzung. Alkohol und Aether lösen es leicht.

Erhitzt man Trichloracetal mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 150° C., so geht bei der Destillation des entstandenen Products eine Flüssigkeit über, welche Vf. nach allen ihren Eigenschaften für identisch mit dem Chloral hält. Die erhaltene Menge war jedoch nicht genügend gross, um vollkommen gereinigt und analysirt zu werden.

X.

Untersuchungen verschiedener Mineralien.

Von

R. Hermann.

1) Ueber Cyanochalcit, ein neues Mineral.

Bei der Durchmusterung einer Partie Mineralien von Nishny-Tagilsk, fand ich eines, das in seinen äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit Kupferblau hatte. Bei einigen Versuchen, die ich damit anstellte, ergab sich aber, dass es, ausser Kieselsäure, Kupferoxyd und Wasser, auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge von Phosphorsäure enthielt. Dadurch unterschied es sich vom Kupferblau und näherte sich dem Demidowit, mit dem es sich aber, wie wir sehen werden, nicht vereinigen liess. Es war daher ein neues Mineral, welches ich Cyanochalcit genannt habe.

Dieses neue Mineral findet sich zu Nishny-Tagilsk auf zersetztem Diorit, zusammen mit Kupferschwärze und Phosphorchalcit. Es bildete eine mehrere Linien dicke Schicht, die mit dünnen Lagen von Phosphorchalcit wechselte und auch damit bedeckt war.

Der Cyanochalcit ist derb; Bruch eben und dicht, spröde; schimmernd bis matt; Kanten durchscheinend. Himmelblau. Härte 4,5. Spec. Gew. 2,79.

Beim Erhitzen verliert das Mineral viel Wasser und wird dabei schwarz.

Mit Flüssen entstehen die Reactionen von Kupferoxyd und Kieselsäure.

Von Salzsäure wird das Mineral leicht und ohne Aufbrausen zersetzt, wobei sich Kieselsäure pulverförmig abscheidet.

In der sauren Lösung bewirkt molybdänsaures Ammoniak einen gelben, pulverförmigen Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff	Gef. Propor.	Ang. Prop.
Kieselsäure . . .	26,90	13,98	17,96	18
Phosphorsäure . .	6,95	3,89	5	5
Kupferoxyd . . .	49,63	10,01	12,86	13
Wasser	16,52	14,68	18,86	19
	100,00			

Diese Sauerstoff-Proportion führt zu der Formel:

$$\dot{Cu}_4\ddot{\ddot{P}} + 9\dot{Cu}\dddot{Si} + 19\dot{H}.$$

Diese Formel kann auch geschrieben werden:

$$(\dot{Cu}_4\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}) + 9(\dot{Cu}\dddot{Si} + 2\dot{H}).$$

Der Cyanochalcit ist daher eine Verbindung von:

1 At. Libethenit $= \dot{Cu}_4\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$ und

9 „ Chrysokoll (Kieselkupfer, Kupfergrün) $= \dot{Cu}\dddot{Si} + 2\dot{H}$.

Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung ist:

		Ber.	Gef.
$9\dddot{Si}$	3463,83	26,77	26,90
$1\ddot{\ddot{P}}$	892,28	6,89	6,95
$13\dot{Cu}$	6443,97	49,82	49,63
$19\dot{H}$	2137,50	16,52	16,52
	12937,58	100,00	100,00

Untersuchen wir jetzt die Beziehungen des Cyanochalcits zu Kupferblau und Demidowit, da sie die einzigen Mineralien sind, denen der Cyanochalcit nahe steht.

Vom Kupferblau von Bogoslowsk gab G. Rose folgende Charakteristik.

Derb; Bruch muschlig bis eben; spröde; kantendurchscheinend bis undurchsichtig; himmelblau. Härte 4,5. Spec. Gew. 2,56.

Mit diesen Charakteren stimmte nach Breithaupt auch ein Mineral vom Schapbachthale in Baden überein, in welchem Plattner, ausser Kieselsäure und Wasser, deren Quantität nicht bestimmt wurde, 45,5 p.C. Kupferoxyd fand.

Was den Demidowit von Nishny-Tagilsk anbelangt, so gab v. Nordenskjöld folgende Charakteristik:

Dünne Schichten auf Malachit mit spiegelnder, sehr feinrissiger Oberfläche. Amorph; kantendurchscheinend; brüchig; himmelblau. Härte 2,0. Spec. Gew. 2,25.

Als Zusammensetzung des Demidowits fand v. Nordenskjöld:

		Sauerstoff		Gef. Propor.	Ang. Prop.
Kieselsäure . . .	31,95	16,30		11,90	12
Phosphorsäure . .	10,22	6,87		5,00	5
Kupferoxyd . . .	33,14	6,67	7,90	5,77	6
Talkerde . . .	3,15	1,23			
Wasser	23,03	20,47		14,94	15
Thonerde . . .	0,53				
	102,02				

Diese Sauerstoff-Proportion führt zu der Formel:

$$\dot{C}u_3\dddot{\dot{P}} + 3(\dot{C}u\ddot{S}i_2 + 15\dot{H}).$$

An eine Identität von Cyanochalcit mit Demidowit ist daher gar nicht zu denken, da sich diese Mineralien durch ganz verschiedene Härte, verschiedenes spec. Gew. und verschiedene stöchiometrische Constitution von einander unterscheiden.

Eine viel grössere Aehnlichkeit hat aber der Cyanochalcit mit Kupferblau. In dieser Beziehung wäre folgendes zu bemerken:

Bisher sind die Mineralogen der Ansicht, dass Kupferblau dieselbe Zusammensetzung habe, wie Kieselkupfer oder Chrysokoll und dass diese Mineralien alle nach der Formel $\dot{C}u\ddot{S}i + 2\dot{H}$ zusammengesetzt wären. Diese Ansicht gründete sich darauf, dass Plattner im Kupferblau von Schapbach 45,5 p.C. Kupferoxyd und ausserdem blos noch Wasser und Kieselsäure gefunden hatte, und dass diese Menge von Kupferoxyd mit derjenigen übereinstimmte, welche die Formel $\dot{C}u\ddot{S}i + 2\dot{H}$ erfordert, nämlich 44,82 p.C.

Diese Ansicht kann aber nicht richtig sein, da sie nicht erklärt, weshalb Kupferblau und Kieselkupfer verschiedene Farben besitzen, indem das eine rein blau, das andere grün gefärbt ist.

Ich vermuthe, dass das Kupferblau ebenfalls Phosphorsäure enthalten dürfte, die bei den bisherigen chemischen Prüfungen übersehen wurde, und dann würden sich Kupferblau und Cyanochalcit sehr nahe stehn. Aber auch in diesem Falle könnte man beide Mineralien nicht als identisch betrachten, weil ihre spec. Gew. und ihr Gehalt an Kupferoxyd merklich verschieden sind.

Das Kupferblau hat nach G. Rose ein spec. Gew. von

2,56, während das des Cyanochalcits 2,79 ist. Das Kupferblau enthält nach Plattner 45,5 p.C. Kupferoxyd, während der Cyanochalcit 49,63 p.C. enthält.

Wenn also das Kupferblau wirklich Phosphorsäure enthalten sollte, was noch nachzuweisen ist, so müsste doch die Proportion vom Kupferoxyd und Phosphorsäure oder von Kupferphosphat und Kupfersilicat verschieden sein von den Proportionen dieser Bestandtheile im Cyanochalcite, woraus eine Verschiedenheit dieser Mineralien in stöchiometrischer Hinsicht hervorgeht.

Ich bedaure, dass ich nicht im Besitz des ächten Kupferblaus von Bogoslowsk oder Schapbach bin, um diese Mineralien auf einen Gehalt an Phosphorsäure prüfen zu können; vielleicht sehen sich aber andere durch diese Bemerkungen veranlasst, diese Prüfung vorzunehmen.

---

2) Ueber den sogenannten Gibbsit von Chester-County in Pennsylvanien.

Unter dieser Bezeichnung erhielt ich zwei Mineralien, die sich zwar äusserlich ähnlich waren, aber eine ganz verschiedene Zusammensetzung hatten. Das eine war Hydrargillit und das andere Wawellit. Ich habe beide näher untersucht.

a) Hydrargillit von Chester County.

Derselbe bildete einen stalaktitischen Ueberzug auf Brauneisenstein. Unter der Lupe erschien das Mineral als ein Aggregat kleiner Kugeln, die wie Perlen zu zapfenförmigen Bildungen zusammengereiht waren. Auf dem Bruche zeigten diese kleinen Kugeln eine versteckt excentrisch-strahlige Textur. Bruch splittrig, kantendurchscheinend, schimmernd bis matt; grau. Härte 3,0. Spec. Gew. 2,35. Unschmelzbar.

Mit Kobaltsolution gebrannt, entstand eine schöne blaue Färbung.

Beim Erhitzen verflüchtigte sich viel Wasser, welches keine Flusssäure enthielt.

Mit Schwefelsäure eingedampft entstand eine Lösung in der molybdänsaures Ammoniak, beim Erwärmen, eine geringe

Menge eines gelben Niederschlags von phosphorsaurer Molybdänsäure hervorbrachte.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Phosphorsäure . . .	0,91
Thonerde	63,84
Wasser	33,45
Kieselsäure	1,50
Magnesia / Eisenoxyd	Spur
	99,70

Das Mineral ist daher im Wesentlichen $\dddot{Al} + 3\dot{H}$, welche Formel der Zusammensetzung des Hydrargillits entspricht.

b) Wawellit von Chester-County.

Derselbe bildete ebenfalls einen stalaktitischen Ueberzug auf Brauneisenstein.

Unter der Lupe erschienen diese Stalaktiten als Aggregate kleiner Kugeln. Die Bruchflächen derselben waren ausgezeichnet krystallinisch und besassen eine excentrischblättrige Textur.

Bei geringem Drucke zerfiel das Mineral in zarte durchsichtige Blättchen mit lebhaftem Perlmutterglanz. Farbe weiss. Härte 3,5. Spec. Gew. 2,30.

Beim Erhitzen gab das Mineral Wasser und Spuren von Flusssäure.

Von Schwefelsäure wurde es leicht gelöst. In der sauren Lösung brachte molybdänsaures Ammoniak einen starken Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure hervor.

Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat blieben 3,08 p.C. Eisenoxyd ungelöst.

Die alkalische Lösung wurde durch überschüssiges kieselsaures Natron gefällt und die Phosphorsäure nach vorgängiger Entfernung der überschüssigen Kieselsäure, durch schwefelsaure Magnesia abgeschieden. Man erhielt dabei:

Phosphorsäure . . .	32,70
Thonerde	35,83
Wasser	28,39
Eisenoxyd	3,08
Flusssäure	Spur
	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht der des Wawellits.

Dazu muss ich noch bemerken, dass das von mir untersuchte Mineral wahrscheinlich dasselbe ist, welches bereits von Genth als Wawellit von Steamboat, Chester-County, Pennsylvanien, beschrieben wurde. Genth erhielt:

Phosphorsäure . . .	34,68
Thonerde	36,67
Wasser	28,29
Eisenoxyd	0,22
Flussäure	Spur
	99,86

Bei den sogenannten Gibbsiten von Chester-County wiederholt sich also dasselbe, was ich bereits vor längerer Zeit bei den Gibbsiten von Richmond nachgewiesen habe. An beiden Orten kommen nämlich stalaktitische Bildungen auf Brauneisenstein vor, die theils aus Hydrargillit, theils aus Thonerde-Phosphaten bestehen und wegen der Aehnlichkeit ihrer äusseren Beschaffenheit mit einander verwechselt werden. In Richmond ist aber das Phosphat Gibbsit $= \dddot{\bar{A}l}\,\dddot{\ddot{\bar{P}}} + 8\dot{H}$, während zu Chester-County das Phosphat aus Wawellit $= \dddot{\bar{A}l}_3\dddot{\ddot{\bar{P}}} + 12\dot{H}$ besteht.

---

3) Ueber den Phosphorsäure-Gehalt des Diaspors vom Ural, sowie Bemerkungen über den Hydrargillit von Villa ricca.

Da die natürlichen Thonerde-Hydrate so häufig Phosphorsäure enthalten, so habe ich auch den Diaspor vom Ural und den Hydrargillit von Villa ricca auf einen Gehalt dieser Säure geprüft.

1) Diaspor.

Die untersuchten Proben stammten alle aus dem Schmirgel-Bruche in der Nähe von Mramorsk, District von Katherinenburg.

a) Gelber Diaspor.

Derselbe bildete stark glänzende, zellig verwachsene blättrige Aggregate von braungelber Farbe. Spec. Gew. 3,40.

Beim Erhitzen verlor er 15,0 p.C. Wasser. Von Schwefelsäure wurde er nicht gelöst; sogar beim Schmelzen mit Kalihydrat wurde das zuvor geglühte Mineral nur wenig an-

gegriffen, weshalb man ungeglühtes Mineral zum Aufschliessen mit Kalihydrat verwenden musste. Beim Lösen der Schmelze in Wasser blieben 6,60 p.C. Eisenoxyd ungelöst.

Nach dem Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salpetersäure entstand nach Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak und Erwärmen ein geringer gelber Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure.

Man bestimmte die Quantität der Phosphorsäure auf die Weise, dass man die saure Lösung mit salzsaurem Kalk versetzte. Ueberschüssiges Ammoniak brachte jetzt einen Niederschlag hervor, der aus phosphorsaurem Kalk und Thonerdehydrat bestand. Man digerirte jetzt diesen zuvor ausgewaschenen Niederschlag, in noch nassem Zustande, mit schwacher Natronlauge. Dabei wurde das Thonerdehydrat gelöst, während der phosphorsaure Kalk, gemengt mit kohlensaurem Kalk, ungelöst blieb. Letzterer wurde in Salzsäure gelöst, der phosphorsaure Kalk durch Ammoniak niedergeschlagen und, um eine neue Bildung von kohlensaurem Kalk zu verhindern, rasch abfiltrirt. Man erhielt auf diese Weise als Zusammensetzung des gelben Diaspors:

Phosphorsäure . . .	0,45
Thonerde	77,95
Eisenoxyd	6,60
Wasser	15,00
	100,00

b) Fasriger Diaspor.

Derselbe bildete schmale Gänge und Schnüre, welche Schmirgel durchsetzten. Der Diaspor dieser Gänge war parallelfasrig, ähnlich dem Asbeste, mit verticaler Richtung der Fasern auf die Wände der Gänge. Farbe milchweiss; auch gelblich und bräunlich, mit häufigem Wechsel der Farben. Spec. Gew. 3,23.

Chemisches Verhalten und Analyse wie vorstehend.

Als Zusammensetzung wurde erhalten:

Phosphorsäure . . .	1,60
Thonerde	77,90
Eisenoxyd	6,50
Wasser	14,00
	100,00

c) Grauer Diaspor.

Derselbe bildete grossblättrige Aggregate von grauer Farbe. Spec. Gew. 3,35.

Durch Glühen verlor er 15 p.C. Wasser.

Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Lösen in Wasser blieben 5 p.C. Eisenoxyd ungelöst.

Die saure Lösung gab mit molybdänsaurem Ammoniak einen starken gelben Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure.

Man bestimmte die Phosphorsäure nach dem Ausfällen der Thonerde durch kieselsaures Natron als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Als Resultat wurde erhalten:

Phosphorsäure . . .	12,85
Thonerde	67,15
Eisenoxyd	5,00
Wasser	15,00
	100,00

Alle diese Diaspore waren daher im Wesentlichen $\ddot{A}l\dot{H}$. Doch wurde stets eine wechselnde Menge von Thonerde durch Eisenoxyd vertreten. Ausserdem war ihnen ein Thonerde-Phosphat in sehr verschiedenen Proportionen beigemengt.

2) Hydrargillit von Villa ricca.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch den schönen Hydrargillit von Villa ricca in Brasilien auf einen Gehalt an Phosphorsäure geprüft.

Das Mineral bildete haselnussgrosse Kugeln, die durch Brauneisenstein verkittet wurden.

Auf dem Bruche zeigten diese Kugeln eine verschiedene Textur. Sie hatten eine schalige Zusammensetzung und war die Substanz dieser Schalen theils dicht, theils excentrisch strahlig. Farbe grau, ins Bräunliche. Härte 3. Spec. Gew. 2,39.

Von Schwefelsäure wurde das Mineral auch im geglühten Zustande leicht gelöst. Es ist dies ein merkwürdiger Unterschied in dem Verhalten des geglühten Hydrargillits, im Vergleich mit dem des geglühten Diaspors, der von Schwefelsäure nicht gelöst wird.

Die saure Lösung des Hydrargillits gab mit molybdän-

saurem Ammoniak, auch nach dem Erwärmen, keine Spur eines Niederschlags, woraus hervorgeht, dass der Hydrargillit von Villa ricca keine Phosphorsäure enthält und daher der einzige ist, der ganz frei von Phosphorsäure ist.

Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Lösen in Wasser blieben 2,00 p.C. Eisenoxyd ungelöst.

Durch Glühen verlor das Mineral 34,4 p.C. Wasser.

Der Hydrargillit von Villa ricca bestand aus:

Thonerde	63,60
Eisenoxyd	2,00
Wasser	34,40
	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $\dddot{A}l + 3\dot{H}$ mit Vertretung einer geringen Menge von Thonerde durch Eisenoxyd. Es ist dies dieselbe Zusammensetzung, die bereits durch v. Kobell gefunden wurde, der dies Mineral zuerst untersucht und beschrieben hat.

Die Formel $\dddot{A}l + 3\dot{H}$ erfordert:

		Ber.
$\dddot{A}l$	642,0	65,54
$3\dot{H}$	337,5	34,46
	979,5	100,00

XI.

Ueber den Basalt und Hydrotachylyt von Rossdorf bei Darmstadt.

Von

Dr. Theodor Petersen in Frankfurt a./M.

Unter den basaltischen Erhebungen, welche sich südlich vom Vogelsberg bis über den Main erstrecken, nimmt der Rossberg bei Rossdorf, in der Nähe von Darmstadt, 1003 bad. Fuss über dem Meere, eine hervorragende Stelle ein. Der hier anstehende Basalt ist blaugrau von Farbe, von splitterigem Bruch und sehr fein im Korn, doch treten aus der dichten Grundmasse kleine Kryställchen von Augit und triklinem Feldspath, Olivin und Magneteisen deutlich hervor. Das Gestein, dessen spec. Gew. in Stücken zu 3,043 bei 18° fest-

gestellt wurde, ist in senkrechten Säulen abgesondert, welche horizontal gegliedert erscheinen, wozu in den oberen Lagen noch kugelschalige Bildungen treten. Diese verschiedenartigen Absonderungen begünstigten offenbar die Bildung der reichlich vorhandenen Verwitterungs- und Auslaugungs-Producte. In Drusenräumen wird Kalkspath, Arragonit und Bitterspath, Mesotyp, Harmotom und Glimmer angetroffen, die Absonderungsklüfte sind reichlich mit Bolarten und mehliger, zeolithischer Substanz erfüllt, insbesondere tritt schön rosafarbener Bol, seltener Halbopal auf.

Ausserdem werden aber in grösseren oder kleineren Partien im Basalt selbst verschiedene amorphe Silicate von gelber, grüner bis schwarzer Farbe bemerkt, welche, wie Herr Hornstein in seiner bemerkenswerthen Abhandlung über die Basaltgesteine des unteren Mainthales *) anführt, zum Theil sehr weich und dem Kerolith und Neolith ähnlich, zum Theil aber härter und glasartig und an Tachylyt erinnernd sich darstellen. Erstere sind augenscheinlich in der Zersetzung bereits ziemlich vorangeschrittene Körper von nicht constanter Zusammensetzung, von letzteren verdanke ich einige charakteristische Handstücke der Güte des Herrn Dr. Finger dahier und habe sie bei näherer Untersuchung als gänzlich verschieden von Tachylyt erkannt. Aechten Tachylyt habe ich von Rossdorf überhaupt nicht gesehen.

Das soeben genannte Fossil, für welches ich die Bezeichnung „Hydrotachylyt" in Anwendung zu bringen mir erlaube, ist von Tachylyt und letzterem sehr nahe stehendem Hyalomelan in der chemischen Mischung, in Härte, spec. Gew., Farbe, Glanz u. s. w. sehr verschieden. Es findet sich nesterförmig, zuweilen kugelig im Basalt und erscheint an den Verwachsungsstellen gewöhnlich rissig. Die Farbe ist bouteillengrün bis schwarz, auch wohl bräunlich, wenn nicht mehr ganz frisch, der Glanz fettartig, auf Absonderungsflächen wird schwacher Glasglanz bemerkt, der Bruch ist muschlig. Das Mineral ist ziemlich spröde. Seine Härte beträgt 3,5, das spec. Gew. nur 2,130 im Mittel von drei Bestimmungen. Es

*) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1867, **19**, 2, 297 ff.

schmilzt unter schwachem Aufblähen leicht zu einem hellen, blassgrünen Email, welches, mit Kobaltsolution geglüht, schmutzig blau wird. In der Borax- und Phosphorsalzperle löst es sich leicht und giebt die Reaction des Eisens. Das Pulver ist hellgrün und wird von concentrirter Salzsäure unter Abscheidung pulvriger Kieselerde leicht zerlegt.

Die Zusammensetzung des Hydrotachylyts ist in zwei vollständigen und nach verschiedenen Richtungen controlirten Analysen, die eine von Herrn Senfter, die andere von mir wie folgt festgestellt worden.

Hydrotachylyt.

	Petersen	Senfter	Im Mittel	Sauerstoff
Kieselsäure . .	47,02	48,01	47,52	25,10
Titansäure . . .	1,21	1,05	1,13	0,44
Thonerde . . .	18,94	15,75	17,35	8,08
Eisenoxyd . . .	3,56	5,15	4,36	1,30
Eisenoxydul . .	3,16	2,94	3,05	0,68
Manganoxydul .	0,23	0,32	0,26	0,05
Kalk	1,80	1,89	1,85	0,56
Magnesia . . .	3,88	4,25	4,07	1,63
Kali	4,06	5,20	4,63	0,79
Natron	2,49	2,27	2,38	0,61
Wasser	13,39	12,42	12,90	11,47
	99,74	99,25	99,50	

Das Material zu beiden Analysen war verschiedenen Stücken entnommen. Ein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung hat sich dabei nicht ergeben. Es darf daher dieses amorphe Silicat als ziemlich constant zusammengesetzt angesehen werden. Seine Mischung lässt sich bei einem Sauerstoffverhältniss von

$\dddot{Si}(\ddot{Ti})$	$\overset{\cdots}{\bar{R}}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
25,54	9,38	4,32	11,47

gut auf folgende Formel beziehen:

$$2\overset{\cdots}{\bar{R}}\dddot{Si}_3 + 3\dot{R}\dddot{Si} + 8\dot{H},$$

also ein gewässertes Bisilicat.

Tachylyt, wovon die sehr ähnlichen als Hyalomelan und Sideromelan bezeichneten Körper augenscheinlich nur Varietäten, aus verschiedener Grundmasse auch ein wenig abweichend, ausgefallene glasige Ausscheidungen sind, wird

wegen seines geringen, wohl nur zufälligen Wassergehalts zu den wasserfreien Silicaten gerechnet. Er ist obsidianartig, härter und schwerer als Hydrotachylyt. Einige Analysen derselben lasse ich folgen.

Tachylyt.

	1) Tachylyt vom Säsebütl bei Dransfeld, Hannover. Nach Schnedermann	2) Hyalomelan von Babenhausen im Vogelsberg. Nach Gmelin	3) Sideromelan aus dem isländischen Palagonittuff. Nach S. v. Waltershausen
Spec. Gew.	2,565	2,715	2,531
Härte	6,5	6,5	6,0
Kieselsäure	55,74	50,22	48,76
Titansäure	—	1,41	—
Thonerde	12,40	17,84	14,93
Eisenoxyd	13,06 (Eisenoxyd und Eisenoxydul)	—	20,14
Eisenoxydul		10,26	—
Manganoxydul	0,19	0,40	—
Kalk	7,28	8,25	9,51
Magnesia	5,92	3,37	2,92
Kali	0,60	3,86	1,10
Natron	3,88	5,18	2,48
Wasser	2,73	0,50	0,35
	101,80	101,29	100,19

Tachylyt und Hydrotachylyt kommen unter ähnlichen Verhältnissen vor, sind aber ungeachtet gewisser äusserer Aehnlichkeit nach Vorstehendem leicht von einander zu unterscheiden.

Der Hydrotachylyt von Rossdorf führt kugelige Einschlüsse von weissem, eisenhaltigen Kalk- und Magnesiacarbonat, sowie von etwas zeolithischer Materie, dazwischen wurde einmal Magnetkies wahrgenommen.

Auffallend ist der grosse Reichthum an Kali, in Folge dessen und weil bis jetzt meines Wissens keine Analyse eines ächten Basalts der unteren Maingegend ausgeführt worden, ich die Untersuchung des basaltischen Muttergesteins selbst vorzunehmen mich entschloss. Mehrere bemerkenswerthe Thatsachen haben sich hierbei ergeben.

Die mittlere Zusammensetzung des Rossdorfer Basalts, aus zahlreichen, in Gemeinschaft mit Herrn R. Senfter ausgeführten Bestimmungen abgeleitet, ist die folgende.

Basalt von Rossdorf.

Spec. Gew. 3,043.

Kohlensäure	0,17
Phosphorsäure	1,32
Kieselsäure	40,53
Titansäure	1,80
Thonerde	14,89
Eisenoxyd	1,02
Eisenoxydul	11,07
Manganoxydul	0,16
Kalk	14,62
Magnesia	8,02
Kali	1,95
Katron	2,87
Wasser	1,44
Chromoxyd, Fluor, Chlor, Schwefel	Spuren
Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Baryt	Geringe Spuren
	99,86

Das spec. Gew. der Basalte liegt gewöhnlich der Zahl 3 nicht fern, das der Dolerite ist durchschnittlich niedriger, 2,8 bis 2,9. Nach 9 einander nahe liegenden Bestimmungen von Hornstein beträgt das spec. Gew. der Mainthalanamesite im Mittel 2,923. Im spec. Gew. wie im höheren Kieselsäuregehalt (50—54 p.C.) schliesst sich also der Anamesit dem im Wesentlichen gleich constituirten Dolerit an, ist überhaupt wohl nur eine dichte Varietät des Dolerits. Der typische Basalt von Rossdorf weicht in seiner chemischen Mischung von den Anamesiten der Nachbarschaft wesentlich ab.

Es darf wohl für nicht ganz unwichtig erachtet werden, so viel als möglich die Temperaturen zu bestimmen, bei denen Mineralien und Felsarten ihren Aggregatszustand verändern oder sich zu zersetzen beginnen. Dergleichen Beobachtungen können für die Geologie nur nutzbringend sein. Ich habe an dem feinen Pulver des Rossdorfer Basaltes ermittelt, bei welchem Temperaturgrade die hellgrüne Farbe in

eine schwachgelbliche übergeht, den Punkt also, wo im Oxydulsilicat Eisenoxydbildung anfängt. Dieses trat bei 210° C. ein. Die Wasserbestimmung ist bei Silicaten von Eisenoxydul, Manganoxydul natürlich direct am genauesten. Wird das Wasser dennoch aus dem Glühverlust ermittelt, so muss, von etwaigem Fluorsilicium ganz abgesehen, wegen des aufgenommenen Sauerstoffs jedenfalls eine entsprechende Correctur angebracht werden.

Das hellgrüne Pulver des Basalts wird von Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure stark angegriffen. Ich liess ziemlich concentrirte Salzsäure einen Tag lang im Wasserbade einwirken, sonderte das Gelöste ab, extrahirte die abgeschiedene Kieselsäure mit Kali und untersuchte den ungelösten Rückstand für sich, welcher, abgesehen von oben aufliegender, von dem Alkali nicht aufgenommener Titansäure durch die Analyse und unter der Lupe als nichts anderes wie thonerdehaltiger Augit (27,40 p.C.) erkannt wurde.

Die Analyse ergab:

		In 100:
Kieselsäure	12,55	45,80
Thonerde	2,33	8,50
Eisenoxydul	2,31	8,43
Manganoxydul	Spur	Spur
Kalk	6,81	24,85
Magnesia	3,40	12,42
	27,40	100,00

Von den anderen Bestandtheilen des Basalts sind unter dem Mikroskop Chrysolith (eisenreich), ein trikliner Feldspath und Magneteisen zu erkennen. Herr Professor Sandberger hatte die Freundlichkeit, mir über den mikroskopischen Schliff des Gesteins Folgendes mitzutheilen:

„Die wiederholte (dritte) Betrachtung des Schliffes von Rossdorf ergiebt deutlich erkennbar: Augit, Chrysolith, einen triklinen Feldspath und Magneteisen; hexagonale Schnitte kann ich nirgends finden, wohl aber fast farblose, sechsseitige, rhombische (Chrysolith). Der Rückstand von der Behandlung mit Salzsäure ist auch nach meiner Auffassung lediglich Augit, ich kann nichts weiter sehen, hier und da sogar ein prächtig ausgebildetes, wohlerhaltenes Kryställchen."

Ob ausser sichtbarem, triklinen Feldspath, wahrscheinlich Labradorit, noch ein anderes Feldspath-Mineral in der dichten Masse vorhanden, ist schwer zu entscheiden. Im Labradorit kommt Kali bis zu mehreren Procenten vor. Sollte ferner etwas zeolithische Substanz beigemengt sein, so ist deren Menge schon des geringen Wassergehalts wegen gewiss unbeträchtlich.

Sehr bemerkenswerth ist der hohe Gehalt an Phosphorsäure. Sie kann dem Gestein durch Salpetersäure leicht entzogen werden. Ich benutze zum Ausziehen der Phosphorsäure, resp. des phosphorsauren Kalks aus Gesteinen gewöhnlich eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 3 Th. Wasser. Man kann das Gesteinpulver geglüht oder ungeglüht damit im Wasserbade behandeln, Kieselsäure wird bei der ziemlich starken Verdünnung der Salpetersäure gar nicht oder nur wenig aufgelöst. Das Verhalten gegen Säure, sowie die deutliche Reaction auf Fluor und Chlor sind mir Beweis genug für die Anwesenheit des Apatits, welcher in diesem Basalt wohl zu fein vertheilt ist, um trotz seiner beträchtlichen Menge bei der mikroskopischen Betrachtung sichtbar zu werden. In zahlreichen aphanitischen, basaltischen, doleritischen und trachytischen Felsarten erscheint aber Apatit unter dem Mikroskop in kleinen, oftmals in Vertiefungen der Augitkrystalle liegenden Nadeln.

Ich habe mich nicht damit begnügt, im Rossdorfer Basalt Phosphorsäure in erheblicher Quantität nachgewiesen zu haben. Ich prüfte eine ganze Reihe von basaltischen und doleritischen Gesteinen und fand sie überall. So ergab insbesondere

Dolerit vom Meissner 1,21 p.C. = 2,96 p.C. Apatit,

Anamesit von Steinheim bei Hanau 0,44 p.C. = 1,06 p.C. Apatit.

Auch hier deutliche Fluor- und Chlorreaction. Ferner beobachtete Sandberger *) an einem Schliffe desselben Meissner Dolerits, in dem ich die Phosphorsäure bestimmte, sehr deutliche Apatitdurchschnitte in grosser Menge.

*) Briefliche Mittheilung.

Die Herren Prölss und Hornstein thun in ihren Arbeiten über die Mainthalanamesite der Phosphorsäure keine Erwähnung. So weit meine Erfahrung reicht, ist dieselbe, resp. Apatit, in den jüngeren plutonischen und vulkanischen Gesteinen sehr regelmässig vertreten und auch in den älteren krystallinischen Gesteinen häufiger, als man gewöhnlich glaubt, vorhanden.

Die Constatirung von Chrom, Nickel und Kobalt war mir namentlich interessant. Als nach Abscheidung der Kieselerde in einer besonderen Probe mit Kali gefällt und der erhaltene Niederschlag mit Kali und übermangansaurem Kali behandelt worden, entstand in der filtrirten, schwach essigsauer gemachten, farblosen Lösung mit essigsaurem Blei ein sichtbarer Niederschlag von gelbem, chromsauren Blei, welches intensive Chromreaction vor dem Löthrohr lieferte. Kobalthaltiges Nickel war zwar nur eine geringe Spur vorhanden, aber doch in der Boraxperle erkennbar. Ich glaube, dass Chrom, Kobalt und Nickel gewöhnlich nachzuweisen sind, wenn Olivin vorliegt. In dem Picotit eines Olivingesteins von Dun Mountain auf Neuseeland habe ich kürzlich ebenfalls Kobalt und Nickel deutlich erkannt.

Um Eisenoxydul neben Eisenoxyd in von Salzsäure gar nicht oder nur theilweise zerlegbaren Silicaten zu bestimmen, bediene ich mich folgenden sehr einfachen Verfahrens. Das feine Mineralpulver wird in einem Kolben von eisenfreiem Glase mit concentrirter Schwefelsäure und starker, wässeriger Flusssäure behandelt. Ich werfe einige Stückchen reinen Marmor hinzu, um den Kolben mit kohlensaurem Gase zu erfüllen. Das Silicat ist in kürzester Zeit zerlegt. Ich verdünne mit kaltem Wasser und titrire das Eisenoxydul durch Chamäleon.

Es werden auf diese Weise übereinstimmende Resultate erhalten, genauere als bei Behandlung mit Schwefelsäure, Salzsäure und Flusssäure im Platintiegel nach v. Fellenberg, und weit bequemer operirt, wie bei Erhitzen mit diesen Säuren im zugeschmolzenen Glasrohr nach A. Mitscherlich.

Schwefel fand ich nur in Spuren, übrigens, wie oben

bemerkt, inmitten des Hydrotachylyts ein wenig Magnetkies. Sehr schwach war auch die Reaction auf Baryt.

Es wurde vorhin angeführt, dass das Basaltpulver beim Behandeln mit Salzsäure 27,40 p.C. Augit ungelöst hinterliess. Augit ist in Salzsäure so gut wie unlöslich. Wird nun ferner die Titansäure, welche keinem der Hauptbestandtheile*) angehören dürfte, wenigstens im Labradorit, Augit und Chrysolith nicht enthalten zu sein pflegt, nebst dem Eisenoxyd und einer entsprechenden Menge Eisenoxydul auf Titanmagneteisen, der Rest Eisenoxydul und die Magnesia auf Olivin, die Phosphorsäure auf Apatit, die Kohlensäure auf Kalkcarbonat, endlich die erübrigende Kieselsäure, Thonerde und Kalk, sowie die Alkalien und das Wasser auf Feldspathsubstanz (einschliesslich etwaigem Zeolith) berechnet, so ergeben sich nachstehende Annäherungs-Werthe für die Mischung des Rossdorfer Basalts:

Feldspath	46,36
Augit	27,40
Olivin	17,60
Titanmagneteisen	4,86
Apatit	3,23
Kohlensaurer Kalk	0,40
	100,00

Die 46,36 Feldspath sind dabei angenommen mit:

		Procentisch
Kieselsäure	21,65	46,70
Thonerde	12,56	27,09
Kalk	5,89	12,72
Kali	1,95	4,20
Natron	2,87	6,19
Wasser	1,44	3,10
	46,36	100,00

und die 17,60 Olivin mit:

Kieselsäure	6,26	35,57
Eisenoxydul	6,72	38,18
Magnesia	4,62	26,25
	17,60	100,00

was allerdings ein sehr eisenreicher Olivin sein würde.

Bei dieser Aufstellung musste von einem etwaigen klei-

*) In mehreren Phonolithen wurde übrigens Titanit beobachtet.

nen Gehalte des Feldspaths an Eisenoxydul und Magnesia abgesehen werden. Die geringe Menge Manganoxydul entfällt zum Theil auf Augit, zum Theil auf Magneteisen oder Olivin, letzterem gehören wohl auch die Spuren von Chrom, Kobalt und Nickel an.

Betrachtet man den Rossdorfer Basalt unter dem Mikroskop, so kann man mit einer zersetzten Rinde umgebene Chrysolithe beobachten, bei deren fortschreitender Zersetzung das Gestein stellenweise röthlichgelb punktirt erscheint. Der Hydrotachylyt verdankt seine Bestandtheile daher vorzugsweise dem Feldspath und Olivin, wobei von Kalk, als am leichtesten durch kohlensaures Wasser fortführbar, nur wenig übrig geblieben ist, dagegen Kali auffallend angereichert erscheint, ein erneuter Beweis, dass Kali bei Gegenwart von Kieselsäure und Thonerde fest gebunden wird.

XII.

Ueber die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen.

Von

Max Schaffner.

(A. d. Abhandl. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg.)

(Hierzu Tafel I.)

Die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen wurde zuerst mit praktischem Erfolge auf der Sodafabrik zu Aussig a. d. Elbe durchgeführt. — Das Verfahren, das hier in Anwendung ist, zerfällt in folgende Arbeiten:

a) Die Darstellung der schwefelhaltigen Laugen;

b) die Zersetzung der erhaltenen Laugen;

d) die Darstellung des chemisch reinen Schwefels.

a) Zur *Darstellung der schwefelhaltigen Laugen* werden die Sodarückstände einem Oxydationsprocesse an der Luft unterworfen, indem man dieselbe in grosse Haufen aufstürzt. — Der Haufen erwärmt sich nach einiger Zeit und es beginnt die Bildung von Polysulfureten und bei weiterer Oxydation

die Bildung von unterschwefligsauren Salzen. Die Praxis lehrt sehr bald durch Beurtheilung der Farbe, wie lange man den Haufen liegen lassen muss. Nach einigen Wochen hat nämlich der Haufen im Innern eine gelbgrüne Farbe und er ist zum Auslaugen reif. Er wird aufgehackt, die grösseren Stücke zerschlagen, bleibt noch etwa 24 Stunden an der Luft liegen, wo dann die gewünschte Oxydation vollständig wird. — Das Auslaugen geschieht mit kaltem Wasser in gemauerten oder eisernen Bassins und zwar so wie beim Auslaugen der rohen Soda, dass etwa 3 solcher Bassins durch Röhren mit einander verbunden sind und die Lauge aus einem Bassin in das andere fliesst, wodurch sich die Lauge immer mehr anreichert, so dass man es am Schlusse nur mit concentrirten Laugen zu thun hat. — Nach diesem Auslaugeprocess werden die Sodarückstände noch einmal oxydirt, indem man sie in 3 Fuss tiefe und ebenso breite Gruben bringt, die neben den Auslaugekasten liegen. Diese Oxydation in Gruben, wobei die durch den Zersetzungsprocess frei werdende Wärme mehr zusammengehalten wird, als in freien Haufen, geht rascher vor sich als die erste Oxydation. Durch den früheren Auslaugeprocess ist die Masse nun poröser als bei der ersten Oxydation und somit hat auch die Luft mehr Zutritt und es bilden sich darum neben Polysulfureten auch mehr unterschwefligsaure Salze.

Statt nach dem ersten Auslaugen die Sodarückstände aus dem Auslaugegefäss zur zweiten Oxydation in eine Grube zu bringen, kann man sie auch im Auslaugegefäss liegen lassen und die zweite Oxydation künstlich beschleunigen, dass man mit einem Ventilator die Gase aus einem Kamin, in welches Feuerungsanlagen einmünden, unter den doppelten Boden des Auslaugegefässes führt. Man erspart hierdurch an Arbeitslöhnen, indem das einmalige Aus- und Einfahren aus dem Auslaugebassin in die Gräben umgangen wird. Zugleich ist diese Art der Oxydation eine sehr energische, indem in 8 bis 10 Stunden der Process vollendet und die Masse abermals zum Auslaugen reif ist. Je nach Beschaffenheit der Sodarückstände kann man diese Oxydation 3—4mal wiederholen. Die Kamingase, die im Wesentlichen aus Wasserdampf, über-

schüssiger warmer Luft und Kohlensäure bestehen, haben alle Eigenschaften, um auf das Schwefelcalcium in der Art zersetzend einzuwirken, dass Polysulfuret und unterschwefligsaures Salz entsteht. Die Gase dürfen jedoch nicht zu warm zur Anwendung gelangen.

Die Laugen, die man von der ersten Oxydation erhält, bestehen hauptsächlich aus Polysulfuret neben unterschwefligsauren Salzen; bei den Laugen von der zweiten Oxydation ist das unterschwefligsaure Salz vorherrschend und die Laugen der dritten Oxydation enthalten noch mehr unterschwefligsaures Salz. — Sämmtliche Laugen vereinigen sich in einem gemeinsamen Reservoir. — Das Product dieser ganzen Manipulation ist also eine Lauge von einem bestimmten Gehalt an Polysulfureten des Calciums neben einem gewissen Gehalt an unterschwefligsauren Salzen.

Um sich die Oxydation der Sodarückstände zu erklären, muss man bedenken, dass diese Oxydation nicht nach einer einzigen Reaction stattfindet, es kommen mannigfache Reactionen zur Geltung, je nach der mechanischen Beschaffenheit derselben, ob dieselben dicht oder locker, ob die Luft mehr oder weniger Zutritt hat, ob die Rückstände mehr feucht oder trocken, ob der zu oxydirende Haufen gross oder klein, ob die äussere Atmosphäre kalt oder mehr warm oder endlich ob die künstliche Oxydation durch Einblasen von Gasen rascher oder langsamer ausgeführt wird. — Wirkt die Luft allein und geschieht die Oxydation in grossen Haufen und ganz allmählich, so kann man sich folgende Processe vorstellen:

$2CaS + O$ giebt $CaO + CaS_2$, wirkt die Luft noch weiter ein, so erhält man aus $CaS_2 + 3O = CaO,S_2O_2$, bei noch längerer Einwirkung wird aus $CaO,S_2O_2 = CaO,SO_2 + S$ und bei fortgesetztem Oxydiren aus $CaO,SO_2 + O = CaO,SO_3$.

Wird also zu lange oxydirt, so erhält man schliesslich Gyps, aber auch die Bildung von CaO,SO_2 ist schon Verlust, da der CaO,SO_2 so gut wie unlöslich ist.

Der ausgeschiedene Schwefel der bei der Zersetzung des CaO,S_2O_2 entsteht, wird grösstentheils beim Auslaugen wieder gelöst, wenn die Laugen hinlänglich concentrirt und genügende Mengen von mehrfach Schwefelcalcium enthalten.

Geschieht die Oxydation mit Kamingasen, so finden noch andere Reactionen statt, es nimmt die Kohlensäure an der Zersetzung Antheil und es sind dann nachstehende Reactionen denkbar.

$CaS + CO_2 + O$ giebt $CaO,CO_2 + S$, diese Reaction findet namentlich dann statt, wenn es an Feuchtigkeit fehlt. — Die normale Reaction ist:

$CaS + CO_2 + HO$ giebt $CaO,CO_2 + HS$, das Schwefelwasserstoffgas wirkt dann weiter, nämlich $CaS + HS$ giebt CaS,HS oder fasst man diese Reactionen zusammen:

$2(CaS + CaO) + HO + 3CO_2$ giebt $3CaO,CO_2 + CaS,HS$. Wirken die Kamingase weiter ein, so verursacht der darin enthaltene Sauerstoff folgende Reaction: $CaS,HS + 4O$ giebt $CaO,S_2O_2 + HO$, bei noch längerer Einwirkung entsteht, wie schon oben angeführt, schwefligsaurer Kalk und schliesslich Gyps. — Es können aber auch noch andere Reactionen auftreten, so kann z. B. unterschwefligsaurer Kalk direct entstehen:

$2CaS + 4O + CO_2 = CaO,S_2O_2 + CaO,CO_2$. Es kann ferner unterschwefligsaurer Kalk entstehen: $CaS_5 + 3O$ giebt $CaO,S_2O_2 + 3S$; es wird also Schwefel ausgeschieden, wie dies schon bei einigen oben angeführten Processen der Fall war, auch dieser Schwefel kann beim nachherigen Auslaugen zur weiteren Bildung von CaO,S_2O_2 beitragen, nämlich $CaO,SO_2 + S$ giebt CaO,S_2O_2, obwohl diese Reaction hier nur träge von statten geht.

Auch der HS, der bei oben angeführten Processen auftritt, kann Ursache sein, dass Schwefel in freiem Zustand vorkommt, indem sich der HS in der porösen Haufenmasse mit Luft zersetzt. $HS + O$ giebt $S + HO$. — Aller dieser freie Schwefel, der in den verschiedenen Fällen auftritt, dient zur Bildung von Polysulfureten und wird beim Auslaugen gelöst, kann aber auch, jedenfalls aber in geringerem Grade, zur Bildung von unterschwefligsauren Salzen dienen.

b) Die *Zersetzung der Laugen* mit Salzsäure geschieht in geschlossenen Apparaten aus Gusseisen oder Stein. — Die Zersetzung ist darauf basirt, dass unterschwefligsaures Salz durch Salzsäure schweflige Säure entwickelt unter Ausschei-

dung von Schwefel. ($CaO,S_2O_2 + HCl$ giebt $CaCl + SO_2 + S + HO$.) Ferner, dass schweflige Säure das Polysulfuret unter Ausscheidung von Schwefel in unterschwefligsauren Kalk verwandelt ($2CaS_x + 3SO_2 = 2CaO,S_2O_2 + S_x$). Der Gang der Zersetzung ist nun folgender und lässt sich der Zersetzungs- oder Ausfällapparat durch die in Fig. 1 abgebildeten beiden Kolben versinnlichen.

Angenommen, die beiden Kolben *A* und *B* seien mit der zu zersetzenden Lauge gefüllt. Man schliesst das Röhrchen *a* mit einem Stopfen und giesst nun durch das Trichterrohr *T* Salzsäure ein. — Wenn man mit dieser Manipulation *beginnt*, so wird sich sofort Schwefelwasserstoff entwickeln, denn aus einer Lauge, die aus Polysulfureten und unterschwefligsauren Salzen besteht, wird beim Zufügen von Salzsäure *zuerst* das Polysulfuret unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Das Schwefelwasserstoffgas entweicht durch das Rohr *c*, streicht durch die Lauge in *B* und gelangt durch *b* ins Freie. Ist das Polysulfuret zersetzt und man fügt weiter Salzsäure zu, so wird das unterschwefligsaure Salz zersetzt. Es entwickelt sich schweflige Säure, die ebenfalls durch *c* in die Lauge von *B* gelangt, hier zersetzt sie das Polysulfuret und verwandelt es in unterschwefligsaures Salz. Der Kolben *A* wird *nach vollständiger* Zersetzung erwärmt, um die von der Flüssigkeit absorbirte schweflige Säure überzutreiben. Hierauf entleert man den Kolben *A*, sammelt den ausgeschiedenen Schwefel, und füllt ihn mit einer neuen Quantität Lauge. Man schliesst nun das Röhrchen *b*, öffnet Rohr *a* und lässt durch das Trichterrohr *T* Salzsäure einfliessen. Es entwickelt sich nun kein Schwefelwasserstoffgas mehr, da durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung das Polysulfuret in unterschwefligsaures Salz übergeführt wurde, es beginnt somit sofort die Entwickelung von schwefliger Säure und diese gelangt durch das Rohr *d* in die Lauge des Kolbens *A* und führt hier wieder die Polysulfurete in unterschwefligsaure Salze über. Nach vollendeter Zersetzung erwärmt man den Kolben *B*, um die von der Flüssigkeit absorbirte schweflige Säure überzutreiben, man entleert den Inhalt, sammelt den ausgeschiedenen

Schwefel und füllt den Kolben *B* mit neuer Lauge. — Es wird *a* geschlossen, *b* geöffnet und der Inhalt des Kolben *A* mit Salzsäure zersetzt, es kann sich auch hier nur mehr schweflige Säure entwickeln, die beim Uebertritt den Inhalt des Kolbens *B* zersetzt und so geht es fort und fort. — Es tritt also kein Schwefelwasserstoffgas mehr auf, da beim Zufügen der Salzsäure die Polysulfurete stets durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung schon zerstört sind. Die schweflige Säure wird also auf diese Weise immer aus einem Gefäss in das andere getrieben, und ist die Lauge richtig zusammengesetzt, so wird beim regelmässigen Betriebe gar kein Gas frei, resp. gelangt kein Gas in das Freie.

Durch Titrirung wird die Schwefellauge auf ihren Gehalt an Polysulfuret und unterschwefligsaures Salz geprüft und darnach der Sodarückstand schwächer oder stärker oxydirt. — In Praxis ist der Ausfällapparat aus Gusseisen oder Stein, Fig. 2 zeigt den Ausfällapparat von Gusseisen, wie er in den meisten Fabriken eingeführt ist. *A* und *B* sind die beiden Gefässe, die bei dem oben beschriebenen Glasapparat die beiden Kolben vorstellen; ebenso sind die übrigen Theile, die gleichen Zweck wie beim Glasapparat haben, mit gleichen Buchstaben bezeichnet. *C* ist die Laugenleitung, durch einen daran befindlichen Gummischlauch wird die Lauge bald durch *q* in das Gefäss *A* geleitet, bald durch *q'* in das Gefäss *B*.

T und *T'* sind Thonröhren und entsprechen den Trichterröhren beim Glasapparat zum Eingiessen der Salzsäure. Die Röhren *c* und *d* correspondiren ebenfalls mit dem Glasapparat, *c* sitzt auf dem Deckel von *A*, während sein langer Schenkel in die Flüssigkeit von *B* einmündet, bei *d* ist dies der umgekehrte Fall, der kurze Schenkel sitzt auf dem Deckel von *B*, während der lange Schenkel in die Flüssigkeit von *A* eintaucht. Der Hahn *a* wird geschlossen, wenn die Gase durch *c* in die Flüssigkeit von *B* treten sollen, Hahn *b* wird geschlossen und *a* geöffnet, wenn die Gase durch *d* in die Flüssigkeit von *A* treten sollen. — Durch das Rohr *B* entweicht das etwa überschüssige Gas. — Nach *erfolgter* Zersetzung mit Salzsäure lässt man durch das Ventil *V* oder *V'* Dampf einströmen, um die letzte von der Flüssigkeit absorbirte schweflige

Säure überzutreiben. — Ist der Process beendigt, so fliesst der Schwefel mit der Chlorcalciumlauge durch die Oeffnung *O* oder *O'* aus. Zuerst öffnet man den Holzstöpsel *p* und lässt den grösseren Theil der Chlorcalciumlauge abfliessen. — Um zu erfahren, ob alle schweflige Säure übergetrieben ist, öffnet man den Holzhahn *h* oder *h'* und überzeugt sich durch den Geruch, ob noch schweflige Säure entweicht. Die Hähne *f* und *f'* sind vorhanden, um sich von der gehörigen Füllung des Apparats mit Lauge und von dem Gang der Zersetzung überzeugen zu können. — Der Gang der Arbeit ist ganz derselbe wie beim Glasapparat. — Zum Zweck der Reinigung sind alle Röhren mit Deckel versehen.

Der so erhaltene Schwefel ist feinkörnig, enthält etwas Gyps, hauptsächlich vom Schwefelsäuregehalt der Salzsäure herrührend, er fliesst sammt der Chlorcalciumlauge in eine Rinne *g* und von hier in ein Bassin mit doppeltem Boden; die Lauge fliesst hier ab und der Schwefel bleibt zurück, er wird mit Wasser abgewaschen und gelangt dann zum Schmelz- oder Reinigungsprocess. —

Der ausgefällte Schwefel filtrirt sich sehr gut, da er einen festen feinkörnigen Aggregatszustand angenommen hat. — Aus unterschwefligsaurem Salz scheidet sich der Schwefel mit Salzsäure in flüssiger Form ab, aus Polysulfureten, beim Einleiten von SO_2, scheidet sich der Schwefel in feinzertheiltem Zustande ab. Beide Schwefelmodificationen vereinigen sich zu einem dichten feinkörnigen Schwefel, der sich sehr leicht filtriren lässt und sich mit grosser Geschwindigkeit zu Boden setzt. —

c) Die *Darstellung des reinen Schwefels* geschieht durch folgenden einfachen Process, der direct chemisch reinen Schwefel liefert, welcher als raffinirter Schwefel in den Handel gebracht werden kann. — Der Schwefel von dem Ausfällapparat wird mit so viel Wasser in einen gusseisernen geschlossenen Kessel gebracht, dass die Masse eine breiartige Consistenz hat; man lässt sodann Dampf einströmen, der einen Ueberdruck von $1^3/_4$ Atmosphären hat und rührt dabei um. Es schmilzt auf diese Weise der Schwefel *unter Wasser*, die an dem Schwefel adhärirende Chlorcalciumlauge wird

vom Wasser aufgenommen und der Gyps ist als feines Krystallpulver im Wasser suspendirt. — Der unter Wasser geschmolzene Schwefel sammelt sich im tiefsten Theil des Kessels an und kann nun abgelassen und in die gewünschten Formen gegossen werden. Ist aller Schwefel abgeflossen, so fliesst sodann das gypshaltige Wasser ab, da Schwefel und Wasser sich scharf nach dem spec. Gew. scheiden.

Gleichzeitig mit dem Schwefel giebt man eine kleine Quantität Kalkmilch in den Schmelzkessel, um etwa noch vorhandene freie Säure unschädlich zu machen. Aus dem überschüssigen Kalk bildet sich beim Schmelzen Schwefelcalcium und wenn der zum Schmelzen gelangende Schwefel arsenhaltig ist, so löst sich das Schwefelarsen im Schwefelcalcium auf, und somit wird das Schwefelarsen in das über dem geschmolzenen Schwefel stehende Wasser geführt. — Die Vortheile des Schmelzens unter Wasser sind daher einleuchtend: Man hat nicht nöthig, den gefällten Schwefel sorgfältig auszuwaschen und zu trocknen, die Destillation wird erspart und durch denselben Process wird der Schwefel vom Arsenik befreit. Endlich hat die Art des Schmelzens unter Dampfdruck auch noch den Vortheil, dass der Schwefel nur so weit erhitzt wird, dass er sich gerade im dünnflüssigsten Zustande befindet und nicht überhitzt werden kann, was beim nachherigen Giessen in Formen sehr erwünscht ist.

Um den Schmelzkessel etwas zu versinnlichen, wie derselbe in Praxis ausgeführt ist, mag Skizze (Fig. 3 und 4) dienen, woran wenigstens die wesentlichen Theile ersichtlich sind.

Ein gusseiserner Cylinder *B* liegt in einem schmiedeeisernen Cylinder *A*, die Stirnseiten sind mit einander verschraubt. Der Apparat liegt nach einer Seite geneigt, damit sich der geschmolzene Schwefel am tiefsten Theil ansammeln kann. In den innern Cylinder *B* kommt der Schwefel mit dem nöthigen Wasser und es befindet sich in diesem Cylinder eine Welle mit Armen zum Umrühren der Masse. Der Rührer wird durch Maschinenkraft mittelst des Zahnrades *R* bewegt. An beiden Enden der Rührerwelle befinden sich Stopfbüchsen. Bei *m* wird der Schwefel eingebracht, es ist dies ein Mann-

lochverschluss (wie bei Dampfkesseln). Der Dampf strömt aus einem besondern Dampfkessel bei *a* in den schmiedeeisernen Cylinder ein, umgiebt also den gusseisernen Cylinder *B*, strömt bei *o* in den innern Cylinder und nach beendigter Schmelzung lässt man den Dampf durch *d* und das Ventil *r* entweichen. Der geschmolzene Schwefel wird durch eine besondere Ablassvorrichtung (die hier nicht gezeichnet) bei *z* abgelassen. *S* ist ein Sicherheitsventil.

Auf diese Weise gewinnt man etwa 60—65 p.C. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels in Form von chemisch reinem Schwefel. Auf einen Centner Schwefel werden 2—2¹/₄ Centner Salzsäure gebraucht. Bei rationeller Einrichtung betragen die Arbeitslöhne auf den Centner Schwefel etwa 12 Silbergroschen.

Bei denjenigen Fabriken, wo *die Salzsäure grossen Werth hat,* kann man auch die Rückstände der Chlorkalkfabrikation mit in Anwendung bringen und dadurch chemisch reinen Schwefel erhalten. — Die Rückstände der Chlorkalkfabrikation, die im Wesentlichen aus Manganchlorür mit viel freier Salzsäure neben Eisenchlorid bestehen, werden zu diesem Zweck wie folgt behandelt:

Zuerst werden die Chlorrückstände von ihrem Gehalte an Eisenchlorid befreit. Man lässt zu diesem Zwecke diese Rückstände in ein Gefäss fliessen und durch ein Trichterrohr Schwefellauge in kleinen Quantitäten einlaufen. Es entwickelt sich sofort Schwefelwasserstoffgas und dieses reducirt das Fe_2Cl_3 zu FeCl. Man rührt dabei um. $Fe_2Cl_3 + HS = 2FeCl + HCl + S$. — Ohne weitere Reaction erkennt man schon an der Farbe, wenn die Reduction vorüber ist. Der sich hier ausscheidende Schwefel ist von hässlicher Farbe; derselbe wird von Zeit zu Zeit gesammelt und in den Schwefelöfen verbrannt. Wenn die Chlorkalkrückstände auf diese Weise präparirt sind, so enthalten sie also kein Eisenchlorid. Im Ausfällapparat können nun dieselben wie Salzsäure verwendet werden. Bei Erklärung des Vorgangs im Ausfällapparat wurde gezeigt, dass die Polysulfurete immer durch die schweflige Säure der vorgehenden Zersetzung in unterschwefligsaure Salze übergeführt wurden. Wenn also

die Zersetzung mit Salzsäure erfolgt, so ist kein Schwefelcalcium mehr vorhanden. Statt Salzsäure wendet man nun die präparirten Chlorrückstände an und es wirken die in denselben vorhandenen freien Salze nun ebenso gut zersetzend auf die unterschwefligsauren Salze, als reine Salzsäure. Schwefelmangan und Schwefeleisen kann sich nicht bilden, da gewöhnlich kein Schwefelcalcium mehr vorhanden ist. — Sollte aber doch etwas Schwefelcalcium gegenwärtig sein, so setzt man etwas Salzsäure zu, bevor man die Chlorrückstände anwendet.

Man kann auf diese Weise $^3/_4$ der ganzen Salzsäure ersparen, die sonst nöthig wäre, und erhält doch einen reinen Schwefel. — Hätte man die Chlorkalkrückstände vor der eigentlichen Anwendung nicht auf obige Weise vorbereitet, so würde das Eisenchlorid schädlich wirken, es wirkt zersetzend auf die schweflige Säure ein und würde diese aus der Circulation bringen, es würde sich Schwefelsäure und aus dieser Gyps bilden, der den Schwefel verunreinigt und Verlust an Schwefel entstehen. Nämlich $Fe_2Cl_3 + SO_2 + HO$ giebt $2FeCl + SO_3 + HCl$.

Nach dem beschriebenen Verfahren wirkt aber das Eisenchlorid nicht schädlich, ein Theil seiner Salzsäure wird sogar nützlich gemacht und man kann auf diese Weise auch chemisch reinen Schwefel darstellen ohne Anwendung von Salzsäure oder doch nur mit sehr geringem Verbrauch von Salzsäure.

Wie oben angeführt, enthält der Schwefel aus den Ausfällapparaten, bevor er zum Reinigungsprocess gelangt, etwas Gyps. Dieser Gyps kommt von dem Schwefelsäuregehalt der angewendeten Salzsäure. Auf Grund dieses Gypsgehalts hat man von einer Seite die Behauptung aufgestellt, der unterschwefligsaure Kalk zerfalle mit Salzsäure nicht in $SO_2 + S$ ($CaO,S_2O_2 + HCl = CaCl + SO_2 + S + HO$), sondern es bilde sich Trithionsäure und diese werde durch Kochen (resp. der trithionsaure Kalk) in Gyps und Schwefel zerlegt. Dem ist aber nicht so; wendet man genügende Mengen von Salzsäure an, so zerfällt der unterschwefligsaure Kalk vollständig in SO_2, Schwefel, HO und CaCl. Gekocht wird natürlich bei

der Zersetzung nicht, erst wenn die Zersetzung *beendigt ist*, wird die SO_2, die von der Flüssigkeit absorbirt, durch Erwärmen mit Dampf vollständig ausgetrieben.

Dieses Verfahren der Schwefelwiedergewinnung aus Sodarückständen ist nun in fast allen bedeutenden Sodafabriken des Zollvereins eingeführt, ebenso hat man in England, Frankreich und Belgien mit der Einführung desselben begonnen.

Auf der Pariser Ausstellung hatten folgende Fabriken Schwefel ausgestellt, der nach *diesem Verfahren* dargestellt war:

Die chemische Fabrik Rhenania zu Stolberg (Preussen).
" " " Silesia zu Saarau (Preussen).
" " " zu Schönebeck (Preussen).
" " " zu Aussig (Oesterreich).
" " " zu Hruschau (Oesterreich).
Der Verein chemischer Fabriken zu Mannheim (Baden).

Für die Sodafabriken ist dieser neue Process von grösster Wichtigkeit; die Aussiger Fabrik allein stellt jährlich 9000 Ctr. chemisch reinen Schwefel aus Sodarückständen dar und hat seit der Einführung des Processes schon für Fl. 250000 ö. W. Schwefel in den Handel gebracht. Zieht man nun die Production der übrigen Fabriken in Betracht, so wird man gewiss den bedeutenden Werth des Verfahrens nicht unterschätzen. Aber auch andere Vortheile bietet das Verfahren den Sodafabriken, nämlich die Ueberproduction an Salzsäure der meisten Fabriken wird hierdurch beseitigt, indem die Salzsäure hier zu einer sehr gewinnbringenden Fabrikation verwendet wird. Dadurch wird es ferner möglich, sowohl beim Verkauf der Salzsäure als auch bei dem des Chlorkalks, höhere Preise zu erzielen, da man früher froh war, die überflüssige Salzsäure nur für wenig Groschen in Form von Chlorkalk zu verwerthen.

Dies sind die pecuniären Seiten der Wiedergewinnung des Schwefels, aber auch in Hinsicht auf Hygiene ist diese Erfindung ein grosser Fortschritt zu nennen. Früher bedeckte man die Sodarückstände, die sich in der Nähe der chemischen Fabriken in so grossen Massen anhäufen, mit Erde.

Allein diese Maassregel war sehr unvollständig; die Zersetzung der Sodarückstände ging nicht so schnell, aber doch allmählich von statten, und wurde so eine reichliche und continuirliche Quelle von Schwefelwasserstoffgas, wodurch die Umgebung der Sodafabriken fortwährend molestirt wurde. — Auf der Aussiger chemischen Fabrik wurden alte Sodarückstände zu Schwefel verarbeitet, die 9 Jahre mit Erde bedeckt und noch in voller Zersetzung begriffen waren. — Durch den Schwefelwiedergewinnungsproçess, der in seiner Ausführung geruchlos ist, wird der Schwefel aus den Rückständen entfernt und nach der Entschwefelung bestehen dieselben im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk und Gyps; beides Körper, die geruchlos und keiner weiteren freiwilligen Zersetzung mehr fähig sind. *Die Sodarückstände sind also für alle Zeiten ein- für allemal unschädlich gemacht.* Es ist mithin auch die Unschädlichmachung der Sodarückstände *auf eine glückliche Weise gelöst.* — Diese Rückstände, die, wie schon oben angeführt, nur aus kohlensaurem Kalk und Gyps bestehen, können nun in vielen Fällen mit Erfolg zu landwirthschaftlichen Zwecken angewendet werden. — Wenn man nun bedenkt, welchen grossen Werth der jährlich wiedergewonnene Schwefel sämmtlicher Fabriken repräsentirt, die nach dem Verfahren arbeiten, welche Summen jährlich verloren gingen, ebenso dass der Landwirthschaft nun so grosse Massen Gyps und kohlensaurer Kalk zugeführt werden, so kann das Verfahren auch in national-ökonomischer Beziehung gewiss wichtig genannt werden.

Aussig a. d. Elbe, im December 1868.

Nachschrift d. Redact. d. Verhandl. d. phys. med. Gesellsch.

Obgleich ausser dem Schaffner'schen Verfahren der Schwefelregeneration aus den Sodarückständen noch zwei andere Methoden aufgetaucht sind, nämlich die von W. Hofmann *) in Dieuze bei Nancy und von L. Mond **) in

*) Vergl. A. Oppenheim's Beschreibung des W. Hofmann'schen Regenerationsverfahrens in Dieuze. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin, 1868, No. 19, p. 242—248.

**) L. Mond's Methode der Wiedergewinnung des Schwefels aus

Utrecht, so ist doch das Verfahren von Max Schaffner das einzige, welches *direct* chemisch reinen Schwefel giebt. Die übrigen Methoden geben ein sehr unreines Product. Für die Sodafabriken hat daher der nach W. Hofmann und L. Mond regenerirte Schwefel nur *den* Werth, welchen der im Schwefelkies enthaltene Schwefel der Fabrik gegenüber repräsentirt. Schaffner's Schwefel dagegen concurrirt mit dem raffinirten Stangenschwefel und kommt in der That als raffinirter Schwefel in den Handel, während der regenerirte Schwefel von Dieuze und von Utrecht nur zur Schwefelsäurefabrikation dient. Durch M. Schaffner's geniales Regenerationsverfahren ist Leblanc's Sodaprocess, was dessen chemische Seite betrifft, auf die Stufe der erreichbaren Vollkommenheit gebracht worden!

XIII.

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Von

Adolf Lieben.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Novbr. u. Decbr. 1867.)

I. Abhandlung.

Untersuchungen über den gechlorten Aether und seine Derivate.

(Schluss von Bd. 106, p. 36.)

Ich betrachte nach dem Ergebniss dieses Versuchs die Darstellung des Biäthoxyläthers aus Aether, trotz der dabei eintretenden Complication des Moleküls, *nicht* als Synthese. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure hat nur einfache Aethylverbindungen geliefert; lässt man sie hingegen auf Aethylchlor- oder Biäthyläther einwirken, so erhält man Tetryl- oder Hexylverbindungen.

Es ist offenbar, dass dieser höchst charakteristische Un-

---

den Sodarückständen ist beschrieben in Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie, 1867, p. 159.

terschied im Verhalten des Biäthyl- und des Biäthoxyläthers gegenüber demselben Agens durch den Umstand bedingt wird, dass im ersten Falle die eingeführten Kohlenwasserstoffgruppen durch ihren Kohlenstoff mit dem Kohlenstoff des Aethyls im Aether verbunden sind, im zweiten Falle die Verbindung mittelst Sauerstoff hergestellt ist.

$$\underbrace{\begin{array}{l} C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\ C_2H_5\\ H_3\\ O\end{array}\right. \\ C_2\left\{H_5\right. \end{array}}_{\text{Biäthyläther}} \qquad\qquad \underbrace{\begin{array}{l} C_2\left\{\begin{array}{l}OC_2H_5\\ OC_2H_5\\ H_3\\ O\end{array}\right. \\ C_2\left\{H_5\right. \end{array}}_{\text{Biäthoxyläther.}}$$

Will man nun den Ausdruck chemische Synthese nicht in der früher angedeuteten allgemeinsten Bedeutung, wonach jedwede Complication des Moleküls als Synthese bezeichnet wird, gelten lassen, so glaube ich, thut man am besten künftig, wo es sich um Kohlenstoffverbindungen handelt, unter Synthese nur solche chemische Veränderungen eines Moleküls zu verstehen, bei welchen neu hinzutretende Kohlenstoffatome sich mit den im Molekül vorhandenen direct verbinden. Das grössere Interesse und die grössere Mannigfaltigkeit des Problems, das uns die Synthese von Kohlenstoffverbindungen im Vergleich zu Verbindungen anderer Elemente bietet, kommt eben daher, dass dem Kohlenstoff mehr als allen anderen Elementen die Eigenschaft zukommt sich mit sich selbst zu verbinden und Atomketten zu bilden.

In allen den Fällen, wo die Vergrösserung des Moleküls durch Anlagerung neuer Atomgruppen nur durch Vermittlung von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen etc. erfolgt, da beobachtet man auch, dass die resultirenden Verbindungen einen andern chemischen Charakter haben, als dann, wenn die molekulare Complication durch Verbindung von Kohlenstoff mit Kohlenstoff hervorgebracht worden ist. Darum ist es zweckmässig, letztere Classe von Verbindungen hervorzuheben und den Ausdruck Synthesen auf sie allein zu beschränken. Der Unterschied im chemischen Charakter zwischen der einen (durch Kohlenstoffverbindung bedingten) und der andern (durch Vermittlung anderer mehrwerthiger

Elemente bedingten) Art molekularer Complicationen macht sich so deutlich geltend, dass man zu jeder Zeit die eine von der andern unterschieden hat, auch schon lange bevor man angefangen hatte den Bau der Moleküle in der Weise zu erforschen, wie dies heute geschieht und sich von der gegenseitigen Bindung der Atome in denselben Rechenschaft zu geben.

Nach dem aufgestellten Grundsatze sind die zusammengesetzten Aether, die secundären und tertiären Monamine u. s. w., wie dies auch bisher geschehen, nicht als Synthesen zu betrachten. Man sieht auch sogleich den grossen Unterschied zwischen der chemischen Natur der einfachen Aether einerseits und der Alkoholradicale andererseits, zweier Körperclassen, die sonst häufig in Parallele gestellt und als ähnlich constituirt angesehen worden sind. Die Aetherbildung ist keine Synthese, die beiden im Aethermolekül enthaltenen Aethylgruppen sind nicht durch ihren Kohlenstoff, sondern nur mittelbar durch Sauerstoff an einander gebunden; auch liefert der Aether in seinen chemischen Umsetzungen keine höheren als Aethylverbindungen. Im Gegentheile muss die Bereitung des Aethyls als Synthese betrachtet werden. Die beiden Aethylradicale sind durch ihren Kohlenstoff chemisch vereint und darum verhält sich das sogenannte Aethyl nicht wie eine Aethyl-, sondern wie eine Tetrylverbindung.

Die Bildung des Aethylchloräthers und die des Biäthyläthers sind Synthesen, denn diese Körper enthalten längere Kohlenstoffketten als im Aether enthalten sind; der Aethoxylchloräther und Biäthoxyläther sind keine Synthesen, und zeigen daher auch ein wesentlich anderes chemisches Verhalten als die früher genannten Verbindungen.

Die Bereitung des Acetons aus Essigsäure ist eine Synthese, die Umwandlung des Acetons in Pseudopropylalkohol darf nicht als solche betrachtet werden. Die Darstellungen der Ameisensäure aus Kohlenoxydgas, des Glycerins aus Jodallyl, des Alkohols aus Aethylen, des Holzgeists aus Grubengas, der Aepfelsäure aus Bernsteinsäure u. s. w. haben, wenn man die hier gegebene Definition annimmt, keinen Anspruch auf die Bezeichnung Synthesen.

Bei den Cyanverbindungen der Alkoholradicale muss man unterscheiden, ob die Gruppe CN durch ihr C oder durch ihr N mit dem Kohlenstoff des Radicals zusammenhängt. Bei den schon länger und bis vor kurzem allein bekannten Cyanverbindungen oder Nitrilen, welche bei Behandlung mit Kali einerseits Ammoniak und andrerseits fette Säuren liefern, kann man nicht zweifeln, dass die Verbindung der Gruppe CN mit dem Radical durch den Kohlenstoff hergestellt ist. Die Darstellung des gewöhnlichen Cyanäthyls aus Aethylverbindungen ist daher eine Synthese.

Bei der neuentdeckten Classe von isomeren Cyanverbindungen hingegen, welche, wie Hofmann gezeigt hat, bei ihrer Zerlegung mit Säuren Ameisensäure und substituirte Ammoniake liefern, erscheint es, wie Gauthier bereits bemerkt hat, sehr wahrscheinlich, dass das Alkoholradical zunächst mit dem Stickstoff der Gruppe CN verbunden ist. Die Bereitung des neuen isomeren Cyanäthyls aus Jodäthyl wäre demnach keine Synthese.

Die vorstehenden Beispiele genügen wohl, um meine Meinung klar zu machen. Will man die hier vorgeschlagene Definition von chemischer Synthese annehmen, so erlangt dieser bisher, wie mir scheint, ziemlich vage und in verschiedenem Sinne gebrauchte Begriff eine präcise Fassung, während doch in der Mehrzahl der Fälle, was bisher gewöhnlich als Synthese galt, fortfährt als Synthese zu gelten und was nicht als Synthese angesehen wurde, weiterhin davon ausgeschlossen bleibt. Man braucht sich also von der Gewohnheit nicht weit zu entfernen.

Sämmtliche bisher mitgetheilte Untersuchungen über den Bichloräther, wenn sie auch eine Anzahl von Derivaten kennen gelehrt und die Darstellung einer noch grösseren Anzahl in Aussicht gestellt haben, liefern dennoch für die Erkenntniss der Constitution dieses Körpers, speciell für Beantwortung der Frage wie die zwei Chloratome im Molekül vertheilt sind, nur spärliche Anhaltspunkte. Nicht allein mit der Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$, die im Vorstehenden gebraucht wurde, sondern

auch mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther lassen sich die beschriebenen Reactionen vereinbaren. Man kann aus denselben höchstens so viel schliessen, dass wahrscheinlich die beiden Chloratome sich an nicht symmetrischen Stellen in dem Gebäude des Bichlorräthermoleküls befinden, denn man sieht sonst nicht gut ein, warum das eine Cl mit so viel grösserer Leichtigkeit als das andere Cl angegriffen und gegen äquivalente Atomgruppen ausgetauscht wird.

Ich beschloss nun die Einwirkung des Phosphorperchlorids auf Bichloräther zu untersuchen, indem ich darin ein Mittel zu finden hoffte die Frage zu entscheiden ob

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\CH_4Cl\end{matrix}\right\}O$$

die richtige Formel des Bichloräthers sei.

Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Bichloräther.

Die Reaction, wenn sie in voraussetzbarer Weise, nämlich so dass O durch $2Cl$ ersetzt würde, verlief, musste je nach der chemischen Constitution des Bichloräthers zur Bildung ganz verschiedener Producte führen. Ich erwartete, dass sie nach einer oder der anderen der folgenden zwei Gleichungen erfolgen würde:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = 2C_2H_4Cl_2 + POCl_3$$

oder

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = C_2H_3Cl_3 + C_2H_5Cl + POCl_3.$$

Der Versuch hat diesen Erwartungen nicht entsprochen. Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen findet keine Reaction statt. Wenn man aber den Bichloräther mit Phosphorperchlorid in eine Röhre einschmilzt und auf 140° erhitzt, so erhält man eine schwarze Flüssigkeit, und beim Aufbrechen der Röhre entweichen Ströme von Chlorwasserstoff. Die schwarze Flüssigkeit erwies sich als ein Gemenge von Phosphortrichlorür mit Chlorsubstitutionsproducten des Bichloräthers und deren Zersetzungsproducten durch Wärme.

Unzweifelhaft ist demnach das Phosphorperchlorid, noch bevor es auf den Bichloräther eingewirkt hat, in Phosportrichlorür und Chlor zerfallen. Das Chlor hat unter Bildung von Chlorwasserstoff substituirend auf den Bichloräther eingewirkt, während das Phosphortrichlorür unter den Umständen des Versuchs an der Reaction nicht Theil genommen hat. Das Phosphorperchlorid ist demnach zu dem Zwecke Sauerstoff zu entziehen und durch Chlor zu ersetzen, in diesem Falle nicht anwendbar. Phosphortrichlorür zu demselben Zwecke zu verwenden, erwies sich seiner eigenen Flüchtigkeit wegen und noch mehr wegen der Flüchtigkeit der durch die Reaction entstehenden Producte zum mindesten nicht bequem. Ich brachte daher Phosphortribomür *) in Anwendung.

---

*) *Bereitung von Phosphortribromür.* Da bekanntlich die Einwirkung von Brom auf Phosphor äusserst heftig ist, und da es mir andererseits im Interesse der Reinheit der zu erhaltenden Producte stets wünschenswerth scheint, bei Bereitungen die Zuhülfenahme fremder Substanzen, wie z. B. in diesem Falle des Schwefelkohlenstoffs, möglichst zu vermeiden, so habe ich zur Darstellung des Phosphortribromürs das folgende Verfahren in Anwendung gebracht, das ganz gefahrlos ist und ein vollkommen reines Product liefert.

Das Kölbchen A ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Es steht durch eine in eine der Bohrungen eingepasste Glasröhre, die bis auf den Boden des Kölbchens reicht, mit einem Apparat in Verbindung, der einen continuirlichen Strom trockener Kohlensäure liefert. Andererseits wird das Kölbchen A durch eine unter seinem Stopfen mündende Röhre, die zweimal im rechten Winkel gebogen ist, mit einem zweiten Kölbchen B in Verbindung gesetzt, das auch wieder mittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens verschlossen ist. In die zweite Bohrung des Stopfens von B ist ein Destillationsrohr eingesetzt, durch welches die Kohlensäure entweicht.

Nachdem der Apparat mit trockener Kohlensäure gefüllt ist, werden zunächst wohl abgetrocknete Stücke reinen *weissen* Phosphors in das Kölbchen B eingetragen. Man bringt dann die dem Phosphor entsprechende berechnete Menge trockenes Brom in das Kölbchen A und lässt durch den Kohlensäurestrom die Bromdämpfe dem in B befindlichen Phosphor zuführen. Das Zuführungsrohr mündet nahe über dem Phosphor, der sogleich das Brom absorbirt und sich unter seiner Einwirkung allmählich verflüssigt, während sich darüber am Zuleitungsrohr auch etwas festes Phosphorperbromür bildet. Letzteres verschwindet später wieder, besonders wenn man es durch Umschütteln mit der Flüs-

Einwirkung von Phosphortribromür auf Bichloräther.

Die berechneten Mengen, nämlich 2 Mol. Phosphortribromür auf 3 Mol. Bichloräther, wurden sammt einem kleinen Zusatz von überschüssigem Phosphortribromür in einer zugeschmolzenen Glasröhre durch einige Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre, die dabei mittelst Schnee gekühlt wurde, entwich sehr viel Gas, das sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von Chlorwasserstoff in vorwiegender Menge, mit Bromwasserstoff erwies. Sonst enthielt die Röhre dem Anschein nach nur schwarze Kohle. Ihr ganzer Inhalt wurde mittelst Wasser in ein Kölbchen gespült und dann bis zur Trockniss destillirt. Zuerst destillirte eine farblose Flüssigkeit von süsslichem Geruch, die bedeutend schwerer als Wasser war und sich darin nicht löste; später ging nur Wasser über, das phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure in Lösung hielt. Der trockene Destillationsrückstand sah wie Kohle aus, gab aber an Wasser noch phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure ab.

Die mit Wasser nicht mischbare schwere Flüssigkeit, die zuerst destillirt war, wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging sie vollständig zwischen 37 und 45° über.

0,3514 Grm. gaben bei der durch Verbrennung mit Kalk ausgeführten Brombestimmung 0,6056 Grm. Bromsilber und

sigkeit, die nichts anderes als eine Lösung von Phosphor in Phosphortribromür ist, in Berührung bringt. Durch gelindes Erwärmen von A im Wasserbade kann man das Verdampfen des Broms und somit seine Einwirkung auf den Phosphor beschleunigen. So lange blos Bromdämpfe übergehen, findet keine erhebliche Erwärmung des Phosphors statt. Wenn letzterer vollständig gelöst ist, kann man, um rascher zum Ziele zu kommen, durch stärkere Erwärmung von A eine langsame Destillation des Broms aus A nach B einleiten. Man muss dann das Kölbchen B durch Schnee kühlen, da am Anfang jeder Tropfen einfliessenden Broms mit grosser Heftigkeit reagirt. Uebrigens hat man durch mehr oder minderes Erwärmen des Broms in A, mehr oder minderes Kühlen des Kölbchens B und durch Regulirung des Kohlensäurestroms den Gang der Reaction ganz in der Hand. Nachdem alles Brom aus A nach B übergegangen ist, wird die in B enthaltene Flüssigkeit abdestillirt. Das Product ist reines Phosphortribromür.

0,0052 Grm. Silber. Dies entspricht 74,43 p.C. Brom. Die analysirte Substanz ist nach ihren Eigenschaften wie nach der Analyse offenbar *Bromäthyl.* Die Theorie verlangt für die Formel C_2H_5Br 73,4 p.C. Brom. Die Ursache des um 1 p.C. zu hoch gefundenen Bromgehalts liegt wahrscheinlich darin, dass das analysirte Bromäthyl mit etwas Chloräthyl verunreinigt war und so das im Silberniederschlag neben Brom enthaltene Chlor als Brom in Rechnung gebracht worden war. Die Resultate, die später bei der Einwirkung von Phosphortribromür auf Aethyl- und Methylchloräther erhalten wurden, deuten darauf hin.

Die Ergebnisse der eben mitgetheilten Untersuchung lassen sich nur schwer mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther zusammenreimen; sie stehen dagegen mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ recht gut im Einklang, ja man kann in dieser Voraussetzung die Reaction durch folgende einfache Gleichung ausdrücken:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2PBr_3 = 3C_2H_5Br + 3HBr + 6HCl + 6C + P_2O_3.$$

Obwohl diese Gleichung den wirklich erhaltenen Versuchsresultaten recht gut entspricht, so gestehe ich, dass ich doch Bedenken trage, aus einem chemischen Process derart, wie der beschriebene, in welchem sich Kohle abscheidet und Zersetzungsgase entwickeln, Schlüsse auf die Constitution der reagirenden Substanzen zu ziehen. Man könnte eben auch die Bildung des Bromäthyls auf Rechnung einer tiefgreifenden Zerstörung des Bichloräthermoleküls stellen. Wie dem auch sei, um zu einem sicheren Schluss zu gelangen, schienen mir weitere Versuche nothwendig, nur glaubte ich mir mehr Erfolg versprechen zu dürfen, wenn ich statt des leicht zersetzlichen Bichloräthers den Aethylchloräther zum Gegenstand der Untersuchung wählte. Der Aethylchloräther unterscheidet sich vom Bichloräther offenbar nur in dem Punkte, dass er an derselben Stelle Aethyl enthält, wo im

Bichloräther ein Atom Chlor enthalten ist. Wenn es daher gelingt, festzustellen, welche von den beiden Formeln

$$\text{ob} \left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

dem Aethylchloräther entspricht, so ist auch die Frage nach dem Platz der 2*Cl* im Bichloräther damit entschieden.

Ich untersuchte zunächst die

Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Aethylchloräther.

Die beiden Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander einwirken, wurden im Verhältniss von 1 Mol. Aethylchloräther auf etwas mehr als 1 Mol. Phosphorperchlorid in ein Kölbchen gebracht und durch einige Stunden im Oelbade zum Sieden erhitzt. Das Kölbchen stand dabei mit einem wohlgekühlten Schlangenrohr in Verbindung, das die Dämpfe condensirt zurückfliessen liess, während die erwärmte Luft oder Gase nur durch Quecksilber entweichen konnten. Es entwickelte sich anfangs Chlorwasserstoffsäure, später kein Gas mehr. Das absperrende Quecksilber wurde etwas angegriffen. Als ich das erhaltene Product, das eine klare gelbe Flüssigkeit darstellte, der Destillation unterwarf, stieg der Siedepunkt von 80—240°. Die flüchtigste Partie war nichts anderes als *Phosphortrichlorür.* Die erhaltenen Fractionen wurden mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und wieder successiv destillirt. Es zeigte sich nun, dass noch unveränderter Aethylchloräther (circa die Hälfte der ursprünglich angewandten Menge) vorhanden war, und ausserdem eine oder mehrere von 200—240° siedende Substanzen, die schwerer als Wasser waren. Obgleich für letztere kein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte, so wurde dennoch eine gegen 230° aufgefangene Fraction der Analyse unterworfen, um sich zu überzeugen, ob diese Substanz noch Sauerstoff enthalte und ob sie, wie zu erwarten war, ein Chlorsubstitutionsproduct des Aethylchloräthers sei.

0,4257 Grm. lieferten 0,5345 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

0,3895 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,8323 Grm. Chlorsilber und 0,0075 Grm. Silber.

Diese Zahlen entsprechen so ziemlich einem Gemenge von 1 Th. dreifach gechlortem Aethylchloräther mit 6 Th. zweifach gechlortem Aethylchloräther, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ber. für		Gef.
	$C_6H_{11}Cl_3O$	$C_6H_{10}Cl_4O$	
Kohlenstoff	35,03	30,00	34,24
Wasserstoff	5,35	4,16	4,56
Chlor	51,82	59,16	53,50
Sauerstoff	7,80	6,68	7,70
	100,00	100,00	100,00

Der im Verhältniss etwas zu gering gefundene Wasserstoffgehalt mag vielleicht von einer kleinen Zersetzung des Substitutionsproducts unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff herrühren.

Dass es sich hier um Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchloräthers handelt, ist übrigens unzweifelhaft und damit stimmt auch der hohe Siedepunkt überein. Ich konnte mich mit diesen Resultaten begnügen, da die nähere Kenntniss der durch die Reaction erhaltenen Substitutionsproducte meinen Zwecken fern lag. Die Einwirkung des Phosphorperchlorids auf Aethylchloräther ist sonach ganz ähnlich verlaufen wie die auf Bichloräther. Das Phosphorperchlorid hat nicht sauerstoffentziehend gewirkt, sondern ist in Phosphortrichlorür, das nicht reagirt hat, und in Chlor zerfallen, das mit Aethylchloräther Substitutionsproducte gegeben hat.

Die folgende Gleichung giebt ein annähernd richtiges Bild der Reaction:

$$2C_6H_{13}ClO + 2PCl_5 = C_6H_{13}ClO + C_6H_{11}Cl_3O + 2HCl + 2PCl_3.$$

Ich untersuchte nun die

Einwirkung von Phosphortribromür auf Aethylchloräther.

Die beiden Substanzen wirken selbst bei Siedhitze nicht auf einander ein. Die Reaction zwischen ihnen erfolgt erst, wenn man sie in eine Glasröhre einschmilzt und auf 180° erhitzt. Dabei bilden sich nur Spuren von saurem Gas. Eine braune, weiche schmierige Substanz wird ausgeschieden; über ihr steht eine bräunliche, mitunter selbst farblose klare Flüs-

sigkeit. Als nach 10stündigem Erhitzen im Oelbade die Röhre geöffnet worden war, wurde die Flüssigkeit herausgegossen und destillirt. Der Siedepunkt erhob sich von 40 bis gegen 180°. Die Fractionen wurden mit Wasser behandelt, wobei die höheren Fractionen, die noch etwas unverändertes Phosphortribromür enthielten, sich erwärmten, die flüchtigen nicht erheblich angegriffen wurden. Doch enthielten die Waschwässer aller Fractionen phosphorige Säure und Bromwasserstoff. Die in der Glasröhre zurückgebliebene weiche schmierige Masse wurde mit Wasser übergossen, worin sie sich grossentheils wenn auch nur langsam löste. Sie besteht wahrscheinlich aus Phosphorigsäureanhydrid, das mit den in der Reaction entstandenen Bromüren und etwas überschüssigem Phosphortribromür getränkt ist. Es blieb bei der Behandlung mit Wasser eine kleine Menge kohlenartiger Substanz ungelöst zurück, die wohl einer secundären Reaction ihre Entstehung verdankt.

Die mit Wasser gewaschenen Destillationsfractionen des flüssigen Products wurden, nachdem sie mit Chlorcalcium getrocknet worden waren, wieder der Destillation unterworfen. Man überzeugte sich bald, dass mindestens zwei Producte vorliegen, eines das bei circa 40° siedet und leicht als *Bromäthyl* zu erkennen ist, und ein zweites, das zwischen 150 und 160° übergeht, ohne dass ein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Beide Producte sind bedeutend schwerer als Wasser. Zur Identificirung des Bromäthyls wurden die flüchtigen Fractionen, die in zwei Bereitungen erhalten worden waren, analysirt.

0,927 Grm. gaben 0,8266 Grm. Kohlensäure und 0,4067 Grm. Wasser.

0,4707 Grm. einer anderen Bereitung gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,8088 Grm. Silberniederschlag und 0,0125 Grm. Silber.

Aus diesen Daten berechnet man in der Voraussetzung, dass der in der Analyse erhaltene Silberniederschlag reines Bromsilber sei, für die Zusammensetzung in 100 Th.

	Ber. für C_2H_5Br	Gef.	
Kohlenstoff	22,02	24,32	
Wasserstoff	4,58	4,87	
Brom	73,40	—	75,09 (?)
	100,00		

Da die analysirte Substanz offenbar keinen Sauerstoff enthält und sowohl zu viel Kohlenstoff als zu viel Brom gefunden wurde, so vermuthete ich, das analysirte Bromäthyl möchte mit *Chloräthyl* verunreinigt sein. (Ich habe mich bei einer anderen Gelegenheit überzeugt, dass Chloräthyl keineswegs so leicht als man erwarten sollte, durch fractionirte Destillation von höher siedenden ähnlichen Substanzen getrennt werden kann.) Das in der Analyse erhaltene Bromsilber müsste dann eine Beimengung von Chlorsilber enthalten. Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. Der grösste Theil des oben erhaltenen Silberniederschlags wurde in eine Kugelröhre übertragen und durch Behandlung mit Chlorgas in Chlorsilber verwandelt.

0,793 Grm. des Silberniederschlags lieferten bei der Behandlung mit Chlorgas 0,6349 Grm. Chlorsilber.

Daraus berechnet man, dass die analysirte Substanz statt der früher angegebenen 75,09 p.C. Brom, vielmehr nur 63,16 p.C. Brom und ausserdem 6,88 p.C. Chlor enthält. Mag man es auch noch für zweifelhaft halten, ob das gefundene Chlor als Chloräthyl in der Substanz enthalten sei, so kann man doch aus der Analyse nicht minder wie aus dem Siedepunkt mit Sicherheit schliessen, dass kein Körper von der Formel C_2H_4ClBr hier vorliegt, da ein solcher Körper nicht nur einen höheren Siedepunkt besässe, sondern auch noch bedeutend weniger Kohlenstoff als Bromäthyl enthielte, während umgekehrt zu viel Kohlenstoff gefunden worden war.

Der Körper C_2H_4ClBr hätte sich aber bilden müssen, wenn

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$$

die richtige Formel des Aethylchloräthers wäre. Man sieht dies aus folgender Gleichung:

$$3 \left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O + 2PBr_3 = 3C_2H_4 . C_2H_5Br + 3C_2H_4ClBr + P_2O_3.$$

Eben so wenig wie C_2H_4ClBr, hat sich in der beschriebenen Reaction ein Körper von der Zusammensetzung C_4H_9Br gebildet. Es erhellt dies aus dem Folgenden.

Ich habe schon oben erwähnt, dass ausser der bei circa 40° siedenden Substanz, die jedenfalls hauptsächlich aus Bromäthyl besteht, noch ein zwischen 150 und 160° destillirendes Product erhalten wurde, für das kein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Dasselbe lieferte bei der Analyse folgende Daten:

0,5061 Grm. gaben 0,4488 Grm. Kohlensäure und 0,1884 Grm. Wasser.

0,4979 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,8909 Grm. Silberniederschlag und 0,0101 Grm. Silber.

Um nun die relative Menge von Chlor und Brom in dem Silberniederschlag zu ermitteln, wurde der grösste Theil davon in eine Kugelröhre übertragen und durch Behandlung mit trockenem Chlorgas in bekannter Weise in Chlorsilber verwandelt.

0,8828 Grm. des obigen Silberniederschlags lieferten 0,7093 Grm. Chlorsilber.

Hieraus berechnet man, dass in den analysirten 0,4979 Grm. Substanz 0,3207 Grm. Brom und 0,0381 Grm. Chlor enthalten sind.

100 Th. enthalten demnach:

	Gef.
Kohlenstoff	24,18
Wasserstoff	4,13
Brom	64,41
Chlor	7,65
	100,37

Die Resultate der Analyse zeigen, dass die Substanz keinen Sauerstoff enthält; sie entsprechen keiner plausibeln Formel, stimmen aber sehr gut für ein Gemenge von 20 Th. $C_4H_8Br_2$ mit 11 Th. C_4H_8ClBr, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ber. für			Gef.
	$C_4H_8Br_2$	C_4H_8ClBr	(20 Th. $C_4H_8Br_2$ + 11 Th. C_4H_8ClBr)	
Kohlenstoff . . .	22,22	27,98	24,26	24,18
Wasserstoff . . .	3,70	4,66	4,04	4,13
Brom	74,08	46,65	64,34	64,41
Chlor	0,00	20,70	7,34	7,65

Man kann diese Uebereinstimmung nicht für Zufall halten.

Ein Körper von der Zusammensetzung C_4H_9Br, der übrigens auch einen niedrigeren Siedepunkt haben müsste, ist offenbar in der Reaction nicht entstanden. Wenn sonach die Ergebnisse des Versuchs dahin führen, die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . C_2H_5\\ C_2H_4 . Cl\end{matrix}\right\}O$ für Aethylchloräther auszuschliessen, so werden andererseits alle erhaltenen Resultate sogleich verständlich, sobald man dem Aethylchloräther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3 . Cl . C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ beilegt. Man kann dann a priori erwarten, dass die Reaction in folgender Weise statt hat:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3 . Cl . C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2PBr_3 = 3C_2H_3 . C_2H_5 . Cl . Br + 3C_2H_5Br + P_2O_3.$$

Diese Producte sind in der That erhalten worden, nur ist die Reaction dabei nicht stehen geblieben. Das Chlorobromür $C_2H_3 . C_2H_5 . Cl . Br = C_4H_8ClBr$ ist in Wechselwirkung mit Bromäthyl oder vielleicht mit überschüssigem Bromphosphor getreten und hat sein Chlor theilweise gegen Brom ausgetauscht. Dadurch erklärt sich einerseits die Entstehung des Bibromürs $C_4H_8Br_2$, andererseits die Bildung von Chloräthyl, dessen oben als einer wahrscheinlichen Verunreinigung des erhaltenen Bromäthyls gedacht worden ist. Auch die Entstehung von etwas Chlorphosphor aus Bromphosphor durch Austausch von Brom gegen Chlor ist gar nicht unwahrscheinlich, und würde das Auftreten der phosphorigen Säure in dem Waschwasser der flüchtigen Fractionen am besten erklären.

Im Gegensatze zu der Auffassung der Reaction des Bromphosphors auf Aethylchloräther, die in der obigen Gleichung ihren Ausdruck gefunden hat und die mir die richtige scheint, könnte man vielleicht die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . C_2H_5\\ C_2H_4 . Cl\end{matrix}\right\}O$ für Aethylchloräther mit den Resultaten des Versuchs dadurch in Einklang zu bringen suchen, dass man annimmt, das in der Reaction als Bromäthyl austretende Aethyl sei nicht jenes Aethyl, welches nach der obigen Voraussetzung gleicherweise im

Aether-, Bichloräther- und Aethylchloräthermolekül unversehrt enthalten ist, — sondern es sei vielmehr das durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Bichloräther eingeführte Aethyl, das als Bromäthyl austritt. Wenn man das durch Zinkäthyl an die Stelle von Chlor gesetzte Aethyl mit *Ae* bezeichnet, so könnte man im Sinne dieser Auffassung in folgender Weise von den Resultaten des Versuchs Rechenschaft geben:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_4.Ae\\C_2H_4.Cl\end{matrix}\right\}O + 2PBr_3 = P_2O_3 + 3AeBr + 3\begin{matrix}C_2H_4Br\\C_2H_4Cl\end{matrix}.$$

Man wird zugeben müssen, dass diese Betrachtungsweise höchst unwahrscheinlich ist. Sie setzt voraus, dass bei einer Einwirkung, die doch zunächst nur dahin geht, Sauerstoff durch Brom zu ersetzen, Kohlenstoff von Kohlenstoff losgerissen wird und andrerseits wieder Kohlenstoff mit Kohlenstoff in Verbindung tritt. Dennoch, da ich unsere modernen Theorien noch nicht für unfehlbar halte, habe ich geglaubt, auch auf diesen Einwurf eingehen zu müssen. Glücklicherweise ist die Frage durch das Experiment leicht zu entscheiden. Man braucht blos das Phosphortribomür auf Methylchloräther einwirken zu lassen. Erhält man dabei Brommethyl, so folgt daraus, dass jenes Radical als Bromverbindung austritt, das früher mittelst der Zinkverbindung eingeführt worden ist; erhält man hingegen Bromäthyl, so kann dies Aethyl nur eines der im ursprünglichen Aethermolekül enthalten gewesenen Aethylradicale sein, das bei den successiven Umwandlungen des Aethers in Bichlor- und Methylchloräther unverändert geblieben ist.

Einwirkung von Phosphortribromür auf Methylchloräther.

13 Grm. Methylchloräther wurden mit 22 Grm. Phosphortribromür in eine Röhre eingeschmolzen und durch 16 Stunden im Oelbade auf 180° erhitzt. Die Röhre enthielt nun eine bräunliche klare Flüssigkeit und ausserdem an den Wänden und am Grunde einen weichen festen Körper ausgeschieden. Es hatte sich kein Gas in der Reaction gebildet. Die klare Flüssigkeit wurde nach dem Oeffnen der Röhre herausgegossen und destillirt, wobei ihr Siedepunkt sich von

40 bis gegen 200° erhob. Als auf die in der Reactionsröhre zurückgebliebene feste Substanz Wasser gegossen wurde, löste sich ein Theil davon auf und gab eine saure bräunliche Lösung, die phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure enthielt. Der im Wasser unlösliche Theil bestand aus einer geringen Menge einer schwarzen kohlenartigen Substanz, die theilweise in Aether und Alkohol, theilweise auch in Kalilauge löslich war, zum grösseren Theil aber aus unlöslicher Kohle zu bestehen schien.

Die Flüssigkeit, die aus der Reactionsröhre gegossen und, wie schon erwähnt, destillirt worden war, war dabei vorerst nur in zwei Fractionen getrennt worden. Beide wurden mit Wasser behandelt, wobei sich nur die höher siedende Fraction, die eben noch etwas Bromphosphor beigemengt enthielt, erwärmte. In beiden Waschwässern wurde übrigens phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure nachgewiesen. Ausserdem fand man in dem Waschwasser der flüchtigeren Fraction auch etwas Chlorwasserstoffsäure. Es liegt nahe zu vermuthen, dass diese Chlorwasserstoffsäure von etwas Phosphortrichlorür stammt, das in der Reaction aus dem Phosphortribromür entstanden sein mochte. Beide mit Wasser gewaschenen Fractionen sind schwerer als Wasser und haben einen angenehmen süsslichen Geruch. Nachdem die höher siedende Fraction auch noch mit kohlensaurem Natron, dann wieder mit Wasser gewaschen worden war, wurden beide Fractionen mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei nun der Siedpunkt kaum über 140° stieg. Man konnte dadurch zwei Producte, ein bei circa 40° siedendes und ein zwischen 130 und 140° destillirendes isoliren. Das erstere ist offenbar *Bromäthyl;* doch wurde auch bei der Analyse dieses Products, gerade wie früher bei der Einwirkung von Bromphosphor auf Aethylchloräther, einerseits zu viel Kohlenstoff, andrerseits ein Chlorgehalt von gegen 9 p.C. gefunden. Ich vermuthe daher, dass auch diesmal das Bromäthyl mit Chloräthyl verunreinigt war. Jedenfalls ist keine Spur von Brommethyl entstanden, noch von einem der Formel C_2H_4ClBr entsprechenden Körper.

Das bei 130—140° siedende Product gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,6182 Grm. gaben 0,4715 Grm. Kohlensäure und 0,2025 Grm. Wasser.

0,6424 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kalk 1,2713 Grm. Silberniederschlag und 0,008 Silber.

Um die relative Menge von Chlor und Brom in dem Silberniederschlag zu ermitteln, wurde ein gewogener Theil desselben in Chlorsilber verwandelt. Dabei gaben 1,2006 Grm. Silberniederschlag 0,9955 Grm. Chlorsilber. Daraus berechnet man, dass die 0,6424 Grm. Substanz enthalten 0,39437 Grm. Brom und 0,884 Grm. Chlor.

Die erhaltenen Werthe entsprechen eben so wenig einer möglichen Formel als diejenigen, die bei der Analyse des bei 150—160° siedenden durch Einwirkung von Bromphosphor auf Aethylchloräther gewonnenen Products erhalten wurden. Aehnlich wie dort entprechen sie aber sehr gut einem Gemenge von Chlorobromür C_3H_6ClBr und Bibromür $C_3H_6Br_2$, und zwar im Verhältniss von 100 Th. des letzteren mit 165 Th. des ersteren. Man findet für die Zusammensetzung in 100 Th.:

	Ber. für			Gef.
	$C_3H_6Br_2$	C_3H_6ClBr	100 Th. $C_3H_6Br_2$ + 165 Th. C_3H_6ClBr	
Kohlenstoff	17,82	22,85	20,95	20,80
Wasserstoff	2,97	3,81	3,50	3,64
Brom	79,21	50,80	61,52	61,39
Chlor	0,00	22,54	14,03	13,76
	100,00	100,00	100,00	99,59

Die stattgehabte Reaction muss durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3 . CH_3 . Cl \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O + 2PBr_3 = 3C_2H_3 . CH_3 . ClBr + 3C_2H_5Br + P_2O_3.$$

Das Chlorobromür C_3H_6ClBr scheint in Wechselwirkung mit Bromäthyl oder Bromphosphor sein Chlor theilweise gegen Brom ausgetauscht zu haben.

Die bei der Einwirkung von Phosphortribromür auf Methylchloräther erhaltenen Resultate bestätigen vollkommen

die früher beim Aethylchloräther gewonnenen. Die dort angeregte Vermuthung, es könnte das mittelst der Zinkverbindung in den gechlorten Aether an die Stelle von einem Atom Chlor eingeführte Alkoholradical unter dem Einfluss von Bromphosphor als Bromür austreten, wonach dann die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$ für den Aethylchloräther als zulässig erscheinen würde, ist durch den beschriebenen Versuch mit Methylchloräther entschieden widerlegt. Denn sonst hätte die Reaction im Sinne folgender Gleichung stattfinden müssen:

$$3\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Me \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O + 2PBr_3 = 3MeBr + 3\begin{matrix} C_2H_4Br \\ C_2H_4Cl \end{matrix} + P_2O_3.$$

Man hat aber weder CH_3Br noch C_4H_8ClBr in der Reaction erhalten.

Der Umstand, dass in beiden Reactionen, d. i. mit Aethyl- und mit Methylchloräther, das Chlorobromür, dessen Bildung die Theorie voraussehen lässt, mit Bibromür gemengt erhalten worden ist, beeinträchtigt, wie ich glaube, nicht wesentlich die Sicherheit der Schlüsse, die sich aus dem Verlauf der Reactionen auf die Constitution der reagirenden Körper und somit indirect des Bichloräthers ziehen lassen. Man fasse nur die Resultate zusammen, die sich bei der Einwirkung von Phosphortribromür auf Bichloräther, auf Aethylchloräther und auf Methylchloräther ergeben haben, so sieht man sogleich, dass sich in allen drei Reactionen dasselbe flüchtige bei circa 40° siedende Product gebildet hat, das aus Bromäthyl besteht, dem eine chlorhaltige Substanz, wahrscheinlich Chloräthyl, beigemischt ist. Ausser diesem identischen Product erhält man sonst bei den drei Körpern verschiedene Producte. Bei dem ersten von ihnen erhält man die Zersetzungsproducte von $C_2H_3 . Cl_2Br$, bei dem zweiten ein Gemenge von Chlorobromür und Bibromür des Restes $\overbrace{(C_2H_3 . C_2H_5)}^{II}$, bei dem dritten ein Gemenge von Chlorobromür und Bibromür des Restes $\overbrace{(C_2H_3 . CH_3)}^{II}$, das daher auch einen entsprechend niedrigeren Siedepunkt als die früher erwähnte homologe Substanz besitzt. Um diesen Thatsachen gerecht zu werden, ohne willkürliche Hypothesen zu machen, ist man

veranlasst, den in Rede stehenden Körpern die Constitution beizulegen, die durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 . CH_3 . Cl \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O}_{\text{Methylchloräther}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 . C_2H_5Cl \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O}_{\text{Aethylchloräther}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O.}_{\text{Bichloräther}}$$

Zu ganz demselben Resultate gelangt man auch durch die Betrachtung einiger andern Thatsachen, die ich hier nur in Kürze anschliessen will. Sie wurden gelegentlich von Untersuchungen über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthyläther und von Wasser auf Bichloräther festgestellt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthyläther.

Der Biäthyläther ist das Product, das durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylchloräther bei höherer Temperatur gewonnen wird. Seine Constitution entspricht offenbar der des Bichloräthers. Es ist nun klar, dass der Biäthyläther, je nachdem ihm die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ oder $\left.\begin{matrix} C_2H_3(C_2H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ zukommt, mit Jodwasserstoffsäure ganz verschiedene Producte liefern muss. Man darf voraussetzen, dass im ersten Falle die Reaction nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2HJ = 2C_2H_4 . C_2H_5 . J + H_2O$$

im zweiten Falle im Sinne der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3(C_2H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2HJ = C_2H_3(C_2H_5)_2J + C_2H_5J + H_2O,$$

verlaufen würde.

Das Experiment hat, wie ich bereits an einem andern Orte *) erwähnt habe, zu Gunsten der zweiten Gleichung entschieden. Man erhält nämlich ein Gemenge von C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, die sich leicht durch fractionirte Destillation trennen lassen. Ich werde diese Reaction und das dabei erhaltene Product, das zweifach äthylirte Jodäthyl, genauer beschreiben, sobald ich den Versuch mit grösseren Mengen wiederholt haben werde. Für den vorliegenden Zweck genügt es,

*) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 54. Juli 1866.

festgestellt zu haben, dass dem Biäthyläther die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3(C_2H_5)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ und daher dem Bichloräther die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ zukommt, was in Uebereinstimmung mit den früher erhaltenen Resultaten steht.

Einwirkung von Wasser auf Bichloräther.

Schon vor 9 Jahren, als ich zuerst den Bichloräther (damals unter dem Namen Monochloräther) darstellte, habe ich auch gleich die Einwirkung von Wasser auf diesen Körper untersucht. Die damals erhaltenen unvollständigen Resultate habe ich bereits am Eingange dieser Abhandlung gelegentlich der Eigenschaften des Bichloräthers erwähnt. Kürzlich habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen und obgleich sie noch nicht abgeschlossen ist, will ich doch schon hier ein Resultat mittheilen, das mich überrascht hat und das für die hier aufgeworfene Frage nach der Stellung des Chlors im Bichloräthermolekül von Interesse ist.

Wenn man Bichloräther bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Wasser schüttelt, so löst sich der grösste Theil unter Erwärmung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure auf. Wenn man dann die klare wässrige Lösung von dem ausgeschiedenen Oel trennt, und sie, nachdem man die freie Säure mittelst Marmor neutralisirt hat, der Destillation unterwirft, so kann man in den ersten Destillationsfractionen durch Zusatz von allerlei Salzen obere Schichten abscheiden. Das so abgeschiedene flüssige Product erwies sich bei genauerer Untersuchung als ein Gemenge von zwei Substanzen, die sich nur schwer vollständig trennen lassen, obgleich sie gar keine Aehnlichkeit mit einander haben und ihre Siedepunkte sehr weit auseinander liegen.

Die eine von ihnen ist chlorhaltig; sie ist schwer flüchtig, besitzt einen durchdringenden scharfen Geruch, reducirt ammoniakalische Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, verharzt mit Kali ähnlich wie Aldehyd und ist in Wasser nur wenig löslich.

Die andere ist — *Alkohol.* Der Alkohol entsteht also aus

Bichloräther nicht allein durch Einwirkung von Kali, wie schon früher erwähnt worden ist, sondern auch durch blosse Einwirkung von Wasser, und zwar tritt er als ein Hauptproduct bei dieser Reaction auf. Da man nun nicht wohl annehmen kann, dass durch Einwirkung von Wasser auf Bichloräther bei gewöhnlicher Temperatur eine totale Zerstörung des Moleküls und Umlagerung der Atome eintritt, so wird man zu der Annahme geführt, dass wenigstens die Aethylgruppe schon fertig gebildet in dem Bichloräthermolekül enthalten sein muss, mit anderen Worten, man wird zur Verwerfung der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ und dagegen zur Annahme der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther geführt.

Ich glaube, dass die angeführten Argumente genügend sind, um die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther als bewiesen zu betrachten. Damit ist jedoch die Frage nach der Constitution des Bichloräthers noch nicht ganz erledigt. Es bleiben vielmehr für diesen Körper noch drei, für den Aethylchloräther sogar noch vier Formeln als möglich übrig.

Bichloräther.

$$\overset{1.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CHCl_2\\CH_2\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{2.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CHCl\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{3.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CCl_2\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}$$

Aethylchloräther.

$$\overset{1.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CHClAe\\CH_2\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{2.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CHAe\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{3.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2Ae\\CHCl\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{4.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CClAe\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}$$

Ich hoffe auf experimentellem Wege auch diese weiteren Fragen beantworten zu können und glaube schon heute die

erste der für den Bichloräther angeführten Formeln als unwahrscheinlich bezeichnen zu dürfen.

Auffallend bleibt es immerhin, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf den Aether, dessen Molekül wir uns der Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ entsprechend ganz symmetrisch gebaut denken, gerade nur *ein* Aethyl angreift und das andere verschont. Man muss sich etwa vorstellen, dass zunächst ein Zwischenproduct, ein wirklicher Monochloräther $\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ entsteht und dass dieser Körper von Chlor leichter angegriffen wird als der Aether selbst, ja dass das Chlor, wie wenn es von Chlor angezogen würde, mit besonderer Leichtigkeit in den bereits chlorhaltigen Atomcomplex eintritt*). So allein kann man sich erklären, dass der Monochloräther, sobald auch nur eine Spur von ihm entstanden ist, sich sogleich weiter in Bichloräther verwandelt, und man daher auch bei frühzeitigem Unterbrechen der Chloreinwirkung stets nur ein Gemenge von Bichloräther und Aether vorfindet, während das hypothetische Zwischenproduct, der Monochloräther, nicht in merklicher Menge erhalten wird. Die Gegenwart des Sauerstoffs im Molekül macht übrigens bei der Auswahl der zu substituirenden Wasserstoffatome, die das Chlor trifft, gleichfalls seinen Einfluss geltend und ist wahrscheinlich die Ursache, dass nach Bildung des Bichloräthers die Einwirkung

---

*) Es ist denkbar, dass ein zwischen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen liegendes Chlor- oder Sauerstoffatom, das selbst an Kohlenstoff gebunden ist, auf die zunächst liegenden Wasserstoffatome eine Anziehung ausübt. Diese Anziehung ist nicht stark genug, um zur Bildung von Chlorwasserstoff resp. Wasser und zur Zerstörung des Moleküls zu führen, macht sich aber doch als eine der Anziehung von Kohlenstoff zum Wasserstoff entgegenwirkende und daher deren Zusammenhang lockernde Kraft geltend. Lässt man nun Chlor auf einen solchen chlor- oder sauerstoffhaltigen Körper einwirken, so wird es unter allen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen, die im Molekül enthalten sind, dasjenige am leichtesten angreifen und substituiren, dessen Verbindung mit dem Kohlenstoff bereits gelockert ist; dies gilt im Sinne der obigen Vorstellung von den zunächst neben Chlor oder Sauerstoff liegenden Wasserstoffatomen.

des Chlors auf das zweite bisher unangegriffene Aethyl überspringt. Dem Malaguti'schen Quadrichloräther kommt wahrscheinlich die symmetrische Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_3Cl_2 \end{matrix}\right\} O$ zu.

XIV.

Ueber einen Bestandtheil des Harzes von *Ferreira spectabilis, Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergieae.*

Von

Dr. Fried. Wilh. Gintl,

Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(Im Ausz. a. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. October 1868.)

Auf Veranlassung des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins habe ich mich mit der Untersuchung und chemischen Bestimmung mehrerer von dem kais. brasilianischen Hof-Apotheker, Herrn Dr. Theodor Peckolt zu Cantagallo, dargestellter und bisher noch nicht näher gekannter Präparate beschäftigt. Ich habe zunächst die Untersuchung einer von Herrn Dr. Th. Peckolt dargestellten und mit dem Namen „Angelin" bezeichneten Substanz unternommen.

Die mit dem Namen „Angelin" bezeichnete Substanz ist, wie Herr Dr. Peckolt in seinem Cataloge der pharmacognotischen, pharmaceutischen und chemischen Sammlung aus der brasilianischen Flora etc. etc. *) angiebt, das Alkaloïd des „Resina d'angelim pedra" genannten Harzes von *Ferreira spectabilis, Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergieae,* über welches derselbe auf p. 27, Nr. 56 seines genannten Catalogs sagt: „Dieses eigenthümliche Harz füllt bei alten Bäumen fast den ganzen Splintraum aus und kann zuweilen von einem

---

*) Catalog der pharmacognostischen, pharmaceutischen und chemischen Sammlung aus der brasilianischen Flora zur National-Ausstellung in Rio de Janeiro, 1866, von Dr. Theod. Peckolt p. T. herausgegeben vom Allgem. österr. Apotheker-Verein. Wien 1868, bei C. Gerold's Sohn.

Baume eine Arróba gesammelt werden. Die farblosen reinen Stücke sind durch Erhitzung vollkommen flüchtig; dasselbe besteht fast nur aus einer organischen Base, welche mit Säuren krystallisirbare Salze bildet; diese Base habe ich Angelin genannt" — etc. etc., und weiter: „Die Salze sind in Wasser löslich. — In der Provinz Minas ist dieses Harz sehr gesucht, wird dort „Sulfato" genannt und soll als Specificum gegen intermittirende Fieber, das Chinin ersetzen, wird in der Dosis von 3 Gran gegeben," u. s. f.

Was die Darstellung des Angelins aus diesem Harze anbelangt, so verfährt Dr. Peckolt*) derart, dass er das zerstossene Harz durch wiederholte Digestion mit Wasser von den färbenden Substanzen befreit, den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser löst und bei gelinder Wärme zur Krystallisation abdampft. Die erhaltenen Krystalle der „salzsauren Verbindung" werden durch Lösen in siedendem Wasser und Krystallisiren gereinigt und endlich zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Die so gereinigten Krystalle werden nun in siedendem Wasser gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak das reine Angelin gefällt. — Soviel über die Abstammung der Substanz.

Die mir zur Untersuchung übergebene Substanz stellte ein, kaum Spuren von Krystallisation zeigendes, specifisch leichtes Pulver, von weisser, etwas ins Röthliche ziehender Farbe dar. Einige vorläufige Versuche erwiesen bald, dass die Substanz keineswegs völlig rein und homogen sei, und es war sonach eine weitere Reinigung derselben vor allem nöthig. Zu diesem Ende behandelte ich eine grössere Partie derselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, worin sie sich ziemlich leicht und ohne Anwendung von Wärme, mit Hinterlassung einiger brauner Flocken zu einer rothbraunen Flüssigkeit löste. Diese von dem Ungelösten abfiltrirt, wurde vorsichtig verdampft und zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen, ziemlich stark braun gefärbten Krystalle wurden gesammelt, durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt, hierauf neuerlich unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoff-

*) S. dessen Catalog p. 28, No. 58.

säure gelöst, abermals zum Krystallisiren gebracht und diese Procedur so lange fortgesetzt bis nach 6—7maligem Umkrystallisiren, eine vollkommen weisse Krystallmasse resultirte. Das so gereinigte chlorwasserstoffsaure Angelin wurde, da es grosse Neigung zeigte, durch blossen Wasserzusatz seinen Gehalt an Chlorwasserstoffsäure abzugeben, geradezu, diesmal ohne Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, in siedend heissem destillirten Wasser gelöst, die erhaltene Lösung mit einer grösseren Menge heissen Wassers verdünnt und zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach circa sechs Stunden hatten sich aus der klaren Lösung grosse büschelförmig angeordnete Krystallgruppen abgeschieden, welche nach dem Abwaschen mit Wasser keine Spur von Chlorwasserstoffsäure mehr enthielten und sich überhaupt als homogene Substanz erwiesen. Das so gereinigte Angelin stellt äusserst zarte biegsame Nadeln dar, die eine rein weisse Farbe und einen lebhaften Seidenglanz zeigen. Sie haben eine besondere Neigung, sich zu grösseren Gruppen zusammenzufügen und geben so Veranlassung zur Bildung der verschiedensten, oft äusserst netten Gestalten. (So kommen nicht selten deutlich federfahnenartige Gebilde so wie Büschel, die sich aus einzelnen strahlenartigen Gebilden zusammenfügen, zum Vorscheine.) In kaltem Wasser ist das reine Angelin fast unlöslich und auch bei Siedhitze nimmt dieses Lösungsmittel nur geringe Quantitäten davon auf. Noch weit schwerer löslich ist es sowohl in kaltem als auch in heissem Alkohol, und von Aether wird beinahe gar nichts davon in Lösung gebracht. Die Lösung in reinem Wasser reagirt vollkommen neutral, ist vollkommen farblos und wie das reine Angelin selbst auch völlig geruch- und geschmacklos. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird dieselbe nicht gefällt; eben so wenig bringt Bleiessig einen Niederschlag in derselben hervor. Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, lösen das Angelin ziemlich leicht und selbst bei grösserer Verdünnung, schon in der Kälte zu farblosen Flüssigkeiten auf, die einen rein sauren Geschmack und eine ausgesprochen saure Reaction besitzen. Selbst bei Anwendung eines im Verhältnisse zur angewandten Säuremenge grösse-

ren Ueberschusses von Angelin, wird die saure Reaction der Flüssigkeit nicht aufgehoben. Aus den Auflösungen in stärkeren Säuren (mit Ausnahme der Salpetersäure, welche das Angelin namentlich beim Erwärmen leicht verändert) können, wie das schon Dr. Peckolt angiebt, bei genügendem Säureüberschuss krystallisirbare Verbindungen des Angelins mit den betreffenden Säuren erhalten werden. Auflösungen in schwächeren Säuren, wie in Essigsäure, Oxalsäure etc., welche übrigens das Angelin weit schwieriger zu lösen vermögen als Mineralsäuren, scheiden beim Abdampfen entweder unverändertes Angelin ab, oder scheinen doch keine constanten Verbindungen desselben mit den betreffenden Säuren zu liefern. Die krystallisirten Verbindungen stärkerer Säuren mit dem Angelin werden beim Behandeln mit Wasser, selbst in geringen Quantitäten, sogleich unter theilweiser Abscheidung von Angelin zersetzt und lösen sich in irgend erheblicheren Mengen von Wasser nur nach lange fortgesetztem Erhitzen wieder völlig auf. Aus diesen Lösungen scheidet sich beim Erkalten, wenn das angewandte Wasserquantum nicht allzubedeutend war, der grösste Theil des Angelins, frei von der Säure, in Krystallen aus. Absoluter Alkohol und Aether entziehen diesen Verbindungen, schon beim Digeriren in der Kälte, ihren Säuregehalt fast vollständig, und hinterlassen nahezu reines Angelin. Aus allen Auflösungen in Säuren wird bei vorsichtiger Neutralisation mit Alkalien, das Angelin zum grössten Theile abgeschieden. Die Ausscheidung findet meist erst allmählich, oder nach einiger Bewegung der Flüssigkeit, dann aber meist plötzlich statt. Der entstehende weisse Niederschlag zeigt meist nur Spuren von Krystallisation. Ueberschuss des Fällungsmittels löst den entstandenen Niederschlag mit Leichtigkeit wieder auf oder verhindert seine Entstehung vollständig. Platinchlorid bringt in sauren Angelinlösungen, selbst wenn diese ziemlich concentrirt sind, keine Fällung hervor, wogegen dieselben durch Phosphormolybdänsäure, so wie durch das Nessler'sche Reagens, durch erstere freilich nur sehr unvollständig, gefällt werden. Endlich wird aus nicht zu verdünnten Lösungen in Säuren, auf Zusatz von Alkohol oder Aetheralkohol, fast alles

Angelin als weisse, gelatinöse, aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehende Masse abgeschieden. Aetzende Alkalien lösen gleichfalls, selbst bei ziemlicher Verdünnung, das Angelin leicht und vollständig zu farblosen Flüssigkeiten auf, ohne dass indess auch hier, selbst bei noch so bedeutendem Ueberschusse von Angelin, die alkalische Reaction der Flüssigkeit aufgehoben werden würde. Säuren bis zum Eintreten der neutralen Reaction zugesetzt, scheiden den grössten Theil des Angelins und unter denselben Erscheinungen aus, unter denen seine Abscheidung auf Zusatz von Alkalien zu Lösungen in Säuren erfolgt. In derselben Weise wirkt Kohlensäure, nur nimmt hierbei der sich abscheidende Antheil gewöhnlich Krystallform an. Aus Auflösungen in Ammon scheidet sich schon beim freiwilligen Verdunsten, noch leichter beim Erwärmen, fast alles Angelin, völlig ammonfrei, gewöhnlich in Form grosser Büschel ab, während die Lösungen in fixen Alkalien, selbst bei sehr starker Concentration, wenn sie nicht einen zu grossen Ueberschuss von Angelin enthalten, nichts von demselben abscheiden. In Auflösungen kohlensaurer Alkalien ist dasselbe gleichfalls völlig löslich, so wie es auch in Lösungen ätzender alkalischer Erden sich ziemlich leicht aufzulösen vermag. Alle Lösungen in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten scheiden, wenn sie mit überschüssigem Angelin erwärmt worden waren, beim Erkalten einen Theil des überschüssigen Angelins wieder ab.

An und für sich einer Temperatur von 100—150° C. ausgesetzt, verliert reines lufttrockenes Angelin nichts an Gewicht. Bei höherer Temperatur schmilzt es anfangs zu einer schwach gelblich gefärbten, balsamartig zähen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei fortgesetzter Temperaturerhöhung verflüchtigt es sich endlich, scheinbar ohne Zersetzung unter Verbreitung eines nicht unangenehm aromatischen Geruches, vollständig. Wird das Erhitzen in einem Kölbchen vorgenommen, so sammelt sich an den kälteren Stellen des Kölbchenhalses ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Destillat, das nach dem Erkalten zu einer weissen deutlich krystallinischen Masse erstarrt. Da diesem Körper wesentlich verschiedene Eigenschaften zukommen, so

muss derselbe ein Zersetzungsproduct des Angelins, und dieses somit nicht unzersetzt flüchtig sein. Beim raschen Erhitzen, etwa auf einem Platinblech, findet unter starker Braunfärbung und unter Bildung brennbarer Dämpfe, eine theilweise Ausscheidung von Kohle statt. Gleichzeitig tritt ein deutlicher Geruch nach verbranntem Horn auf. Die qualitative Analyse erweist neben Kohlenstoff und Wasserstoff einen Gehalt an Stickstoff. Zur Elementaranalyse wurden einzelne Partien der Substanz auf verschiedene Weise gereinigt, und nach dem Trocknen im Kohlensäurestrome einzeln verbrannt. Die Verbrennungen wurden mittelst Kupferoxyd und unter Zusatz von etwas chromsaurem Kali (?) bei vorgelegtem metallischen Kupfer, die Stickstoffbestimmungen, gleichfalls an Substanzen von verschiedener Darstellung, nach der Varrentrapp-Will'schen Methode ausgeführt.

Den bei der Analyse erhaltenen Zahlen entspricht als einfachster Ausdruck die Formel: $C_{10}H_{13}NO_3$.

		Ber.	Gef.				
			I.	II.	III.	IV.	im Mittel
C_{10}	120	61,54	61,63	61,43	61,64	61,37	61,51
H_{13}	13	6,66	6,81	6,84	6,81	6,78	6,81
N	14	7,18	7,34	7,24	7,22	—	7,26
O_3	48	24,62	24,22	24,49	24,33	—	24,42
	195	100,00	100,00	100,00	100,00	—	100,00

$C_{10}H_{13}NO_3(C_{20}H_{13}NO_6)$ ist die Formel des mit dem Tyrosin homologen und von diesem um CH_2 verschiedenen Ratanhin.

Aus den Ergebnissen meiner Analysen lässt sich mit Berücksichtigung des im Vorhergehenden erörterten Verhaltens, mit grösster Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass das von Herrn Dr. Th. Peckolt dargestellte, Angelin genannte, Product aus dem Harze von *Ferreira spectabilis* seiner Hauptmasse nach, mit dem von Herrn Dr. Emil Ruge*) aus dem amerikanischen Ratanhia-Extracte dargestellten und Ratanhin genannten Körper identisch ist. Es ist an der Identität beider um so weniger zu zweifeln als dem sogenannten Angelin auch

*) Dr. Em. Ruge, „über das Ratanhin." S. Vierteljahrschr. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, VI. Jahrg.; dies. Journ. **96**, 106.

das von Ruge, als für Ratanhin charakteristisch bezeichnete Verhalten gegen Salpetersäure, so wie gegen salpetersaures Quecksilberoxyd zukommt, wie es denn auch die dem Ratanhin, gemeinschaftlich mit dem Tyrosin zukommende Reaction (Violettfärbung der nach dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriger Neutralisation mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Flüssigkeit durch Eisenchlorid) zeigt. Besonders schön und deutlich erhielt ich zu wiederholten Malen die Reaction mit Salpetersäure *) und ich kann dieselbe gleich Dr. Ruge als eine in hohem Grade empfindliche bezeichnen. Das Vorkommen des Ratanhins würde demnach nicht blos an das amerikanische Ratanhiaextract (beziehungsweise vielleicht auch einzelner Theile von *Krameria triandra* R. et P.) **) gebunden sein und es ist dies um so beachtenswerther, als wir sonach in dem genannten Harze um ein schätzenswerthes Material zur Darstellung dieses, sowohl in wissenschaftlicher Beziehung höchst interessanten, als auch vielleicht für den Arzneischatz wichtigen ***) Körpers, reicher geworden sind. Ob das Ratanhin nun, sich ausser in dem genannten Harze auch vielleicht in einzelnen Theilen der

---

*) Die Reaction ist folgende: Versetzt man Angelin, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wurde, mit nicht zu viel verdünnter Salpetersäure und kocht längere Zeit, so tritt anfänglich eine deutlich rosenrothe allmählich ins Rubinrothe übergehende Färbung der Flüssigkeit auf, die endlich bei lange fortgesetztem Kochen durch Violett in Blau übergeht. Bei Zusatz von zu viel Salpetersäure tritt dagegen nur Grünfärbung oder endlich eine braune Färbung ein. Sämmtliche so erhaltenen, gefärbten Flüssigkeiten (mit Ausnahme der durch Salpetersäureüberschuss braungefärbten) zeigen eine prächtig rothe Fluorescenz.

**) Die Thatsache, dass einzelne Kino-Sorten, die mehr oder weniger alle von Pflanzen aus der Familie der *Dalbergieae* stammen, zur Verfälschung oder als Surrogate des Ratanhiaextracts verwendet werden, dürfte geeignet sein, Aufklärung darüber zu verschaffen, warum gerade blos im käuflichen Ratanhiaextracte das Ratanhin nachgewiesen wurde, während es in der Ratanhiawurzel nicht aufgefunden werden konnte.

***) Herr Prof. Dr. J. Maschka, hier, hat es mit dankenswerther Bereitwilligkeit übernommen, Versuche über die physiologische Wirkung des Angelins anzustellen und möglicher Weise auch die Vornahme therapeutischer Versuche einzuleiten.

Stammpflanze findet, sowie ob es wirklich Bestandtheile des unveränderten Harzes, und nicht etwa durch eine, sei es freiwillig oder durch Einwirkung von Agentien eingetretene Zersetzung, eines vielleicht leicht veränderlichen Bestandtheils des Harzes, erst entstanden ist, darüber muss die Entscheidung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

XV.

Ueber die Acetonsäure.

Nachdem Dr. Morkownikoff die Identität der Isobuttersäure mit Frankland's Dimethoxalsäure festgestellt hatte, suchte er auch nachzuweisen, dass diese beiden mit der ihnen isomeren Acetonsäure einerlei seien. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 339.)

Die letztere stellte er nach Städeler's Verfahren mit einigen Abänderungen dar: Aceton, Blausäure und verdünnte Salzsäure wurden, nach dreiwöchentlichem Stehen, 3 Tage mit aufsteigendem Kühlrohr gekocht, im Wasserbad eingedampft und mehrmals mit Aether ausgezogen. Das vom Aether befreite Extract stellte eine gelbliche saure Flüssigkeit dar, enthaltend Acetonsäure, Ameisensäure, Salzsäure und ein wenig Blausäure.

Nach weiterem Eindampfen wurde mit viel Wasser verdünnt, kochend mit kohlensaurem Zink neutralisirt und filtrirt; das Filtrat gab beim Verdunsten zuerst das acetonsaure Zink. Dieses wurde mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit heissem übergossen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Im Filtrat erstarrte nach einiger Zeit die Säure zu einem Krystallbrei langer Nadeln, die getrocknet der Sublimation unterworfen wurden.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und schiesst aus letzterem in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln an. Diese ziehen Wasser aus der Luft an und verändern damit ihren Schmelzpunkt so wie die Leichtigkeit ihrer Sublimation. Daher rühren wohl die abwei-

chenden Angaben Städeler's über die Nichtsublimirbarkeit der Säure. Denn nur die ganz trockne Säure sublimirt schon bei 50° in langen harten Nadeln von 79° C. Schmelzpunkt. Erhitzt man schnell über den Schmelzpunkt, so zieht sich die Flüssigkeit an den Gefässwänden in die Höhe und erstarrt krystallinisch, ohne zu sublimiren.

Die leichte Flüchtigkeit der Säure mag wohl der Grund sein, dass manchen Chemikern, die zur Trockne verdampften, die Darstellung der Säure nicht gelang.

Das obige Verhalten ist also das der Oxyisobuttersäure und damit stimmt auch das der beiden Zinksalze überein. Das schwerlösliche acetonsaure Zink krystallisirt in kleinen sechsseitigen Blättchen, welche bei 100° C. 11,65 (berechnet 11,74) Wasser = $H_2\Theta$ verlieren und 24,59 Zink (berechnet 24,04) enthalten.

Es ist demnach Identität vorhanden zwischen Oxyisobuttersäure, Dimethoxalsäure und Acetonsäure.

Die Entstehung der Acetonsäure interpretirt sich so:

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta\Theta + HCy = \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ Cy\end{matrix}\right\}\Theta\Theta H$$

und sie ist analog der Bildung des Pseudopropylalkohols aus Aceton und Wasserstoff

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta\Theta}_{\text{Aceton}} + 2H = \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\Theta H.}_{\text{Pseudopropylalkohol}}$$

Dieser Cyanalkohol aber wird durch Wasser und Salzsäure in Ammoniak und die entsprechende Säure verwandelt und diese ist Oxyisobuttersäure

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta\Theta H Cy + 2H_2\Theta + HCl = NH_4Cl + \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta\Theta H\Theta\Theta\Theta H.}_{\text{Oxyisobuttersäure}}$$

Der Vf. nennt sie die normale, weil sie mittelst Vertretung des Wasserstoffs durch Hydroxyl im Radical einatomiger Säuren, ganz entsprechend der normalen Bildungsweise der Oxysäuren, entsteht.

Der Vf. knüpft daran Erörterungen über den gegenseiti-

gen Einfluss der Elementaratome, die ein Molekül bilden, auf den chemischen Charakter eines jeden von ihnen, rücksichtlich deren wir auf das Original verweisen.

XVI.

Notizen.

1) Tartronsäure aus Traubenzucker.

Die Reductionsproducte des Traubenzuckers in alkalischer Lösung durch Kupferoxyd bezeichnete vor einigen Jahren Reichardt als aus einem dextrinartigen Gummi und einer neuen Säure, $C_6H_5O_{10}$, bestehend. Die unwahrscheinliche Zusammensetzung der letzteren veranlasste Claus zu Versuchen über diesen Gegenstand, deren Ergebniss Folgendes ist (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 114).

Frisch gefälltes und von Schwefelsäure frei gewaschenes Kupferoxyd mit Traubenzucker und successive geringen Mengen Kalilauge 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, liefert eine rothe Lösung, die mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt, einen weissen Niederschlag giebt. Dieser wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat, bei höchstens 40° C. von HS befreit, mit Ammoniak neutralisirt und durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum gefällt.

Das Kalksalz enthält 35,8 p.C. Kalk, das Barytsalz 59,7 p.C. Baryt. Diese Zahlen entsprechen denen der betreffenden tartron- (oxymalon-) sauren Salze: $C_6H_2O_8\dot{C}a_2$ und $C_6H_2O_8\dot{B}a_2$. Die Differenzen mit Reichardt's Analysen erklären sich daraus, dass Letzterer sein im Exsiccator getrocknetes Barytsalz für wasserfrei annahm, während es nach dem Vf. dann noch 8 p.C. verliert, ohne sich zu zersetzen.

Die freie Säure kann nicht aus einem der Salze durch Schwefelsäure abgeschieden, mittelst Verdunstens gewonnen werden, weil sie sich zersetzt. Aber durch Aether kann man sie in geringer Menge ausschütteln und dann liefert sie prismatische, in Wasser und Alkohol zerfliessende Krystalle, die in Wasser gekocht und zur Krystallisation verdampft werden können.

Die Tartronsäure ist aber nur ein Nebenproduct bei jener Reduction des Zuckers. Es entstehen ausserdem Ameisensäure, manchmal Oxalsäure, vielleicht auch Essigsäure, und da nach Reichardt auch Gummi sich bildet, so ist der Oxydationsprocess ein sehr verwickelter und bedarf weiteren Studiums.

[Schon vor langen Jahren beschäftigte sich E. Mitscherlich mit der Untersuchung desselben Gegenstandes, ohne zu erspriesslichem Resultat zu kommen. Da er stets in Wasserbadwärme reducirte, bekam er eine Flüssigkeit, die, wie ich zu sehen Gelegenheit hatte, bräunlich gelb gefärbt war und nie mit Baryt- oder Kalisalzen einen Niederschlag gab.

W.]

---

2) Einige Eigenschaften des Rhodanammoniums.

Von diesem Salz, welches in dem zu landwirthschaftlichen Zwecken aus den Gaswässern jetzt bereiteten schwefelsauren Ammoniak bis zu der ansehnlichen Menge von 75 p.C. oft enthalten ist, hat Phipson einige anscheinend weniger bekannte oder betonte Eigenschaften studirt (Chem. News 1868, No. 457, p. 109).

Bekanntlich löst sich das reine Salz in Wasser und Alkohol sehr reichlich und bei dieser Lösung findet ungewöhnliche Temperaturerniedrigung statt. Als 500 Grm. Salz mit $^1/_2$ Liter Wasser von 96° C. übergossen und das Ganze umgerührt wurde, sank die Temperatur schnell auf — 2°. — Eben so auffällig ist die Wärmeentwickelung beim Krystallisiren. Wenn aus der gesättigten Lösung ein grosser Krystall anschiesst, so werden die kleinen in seiner Umgebung gelöst in Folge der entstehenden Wärme und eine Reihenfolge schneller Strömungen macht sich in der Flüssigkeit wie an deren Oberfläche bemerklich.

Aus der wässerigen Lösung erhält man nicht blos die bekannten Tafeln, sondern auch, wenn sie weniger concentrirt sind, lange rechtwinklige Prismen.

Die weingeistige Lösung zeigt in hohem Grade das Phänomen der Uebersättigung.

Durch Jod oder Brom wird die gelbe Verbindung, die

man Schwefelcyan nennt, abgeschieden. Sie ist unlöslich in Alkohol, löslich in Schwefelsäure. Bekanntlich bildet sie sich auch bei Einwirkung des Chlors, aber nur in concentrirten Lösungen, in verdünnten wandelt sie den Schwefel in Schwefelsäure um. Der Vf. hat das sogenannte Schwefelcyan analysirt und ist im Widerspruch gegen Gerhardt zu demselben Resultat wie Völckel gekommen. Darnach entspricht es der Formel $C_8H_2N_4S_8O$ (die alten Atomgew. genommen $C = 6$, $O = 8$ etc.).

---

3) Ueber Diamidbenzol.

Entsprechend dem aus der Pikrinsäure entstehenden Triamidbenzol (Pikramin) hat Dr. F. Gauhe aus der Dinitrophenylsäure das Diamidbenzol dargestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 66).

Die zu den Versuchen erforderliche Säure gewann der Vf. nach einem einfachen und sehr ausgiebigen von Kolbe angegebenen Verfahren. Es wird krystallisirte Phenylsäure, mit ihrem 10fachen Gewicht Wasser vermischt, in einem geräumigen Kolben mit dem $5^1/_2$fachen Gewicht Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. geschüttelt und ein wenig erwärmt, bis Gasentwickelung eingetreten ist. Nachdem sich die Reaction von selbst beendet hat, erscheinen beim Erkalten braungelbe Krystalle, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Sie sind die gewünschte Verbindung.

Zur Bereitung des Diamidbenzols wurden 11 Grm. der Säure in 100 Grm. Wasser gekocht sammt dem geschmolzenen ungelösten Antheil auf 120 Grm. Jodphosphor gegossen, der aus 100 Grm. Jod und 20 Grm. Phosphor bestand. Die Flüssigkeit kam ins Sieden, entwickelte Jodwasserstoff, dann Phosphorwasserstoff und erstarrte bald zu einem Brei weisser Krystallnadeln, die mit Aetherweingeist gewaschen und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie bestanden aus jodwasserstoffsaurem Diamidbenzol, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2J_2$.

Das *neutrale Sulfat,* $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2 . S_2O_6 + 4\dot{H}$, krystallisirt

in prachtvollen rhombischen Tafeln, die im Exsiccator 1 At. $\dot{H}$ verlieren.

Die *salzsaure* Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, krystallisirt in glänzenden farblosen Nadeln.

Alle diese Salze sind wenig beständig und zersetzen sich an der Luft allmählich. Sie geben mit neutralem Kalibichromat oder Eisenchlorid dunkelrothe Lösungen, die an der Luft nachher braune Flocken abscheiden.

Die Base lässt sich durch Alkali nicht frei machen, ohne sofort sich zu zersetzen. Dies unterscheidet dieselbe von den ihr isomeren beiden Phenylendiaminen, die bekanntlich sehr beständig sind.

---

4) Verbindung des Phenylhydrats mit Kohlensäure.

Barth liess durch poröse Stoffe Phenol aufsaugen und brachte dieselben in eine Natterer'sche Flasche, in welcher er Kohlensäure flüssig machte, so dass die Flasche etwa zur Hälfte damit gefüllt war. Nach mehreren Tagen war der Phenylalkohol in eine Krystallmasse verwandelt, welche das Ansehen der würfelförmigen Aggregate von Steinsalz hatte. Diese Krystalle enthielten Kohlensäure, schmolzen unter Zersetzung bei 27^0 an der Luft und wurden bisweilen durch die entweichende Kohlensäure zersprengt. Beim Anhauchen überzogen sie sich mit einem leichten Schaum. Ob die Krystalle wirklich dem regulären System angehören, lässt der Vf. dahin gestellt sein.

Die Versuche, den Gehalt an Kohlensäure zu ermitteln, gaben natürlich sehr abweichende Resultate. Das häufigste Ergebniss war 5—5$^1/_2$ p.C. Kohlensäure, was einer Verbindung von $8\Theta_6H_6\Theta + \Theta\Theta_2$ (5,4 p.C.) entspricht.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 50.)

Fig. 1.

Fig. 2.

Schwefel-Ausfaell-Apparat

1/34. nat. Grösse

Fig 3

Längen-Durchschnitt

Fig 4

Stirn-Ansicht

Lithogr. v. J. F. Schreiber, Esslingen.

XVII.

Ueber das Auswaschen der Niederschläge.

Die Methoden, welche über diese Operation Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 269) veröffentlicht, sind so überaus beachtenswerth, dass man mit Recht sagen kann: die analytischen Arbeiten gewinnen von nun an ein ganz anderes Ansehen. Wozu man bisher beim Filtriren und Auswaschen Stunden und Tage an Zeit gebrauchte, das lässt sich jetzt in Minuten und Stunden ausführen.

Directe Versuche lehrten, dass unter sonst gleichen Umständen die Schnelligkeit des Filtrirens nur von dem Druckunterschied abhängt, welcher zwischen der unteren und oberen Fläche der filtrirenden Flüssigkeit obwaltet, insonderheit wenn das Filter aus einer sehr festen Substanz (z. B. Bimsteinplatten) besteht, deren Poren durch Druck und andere Einflüsse nicht verändert werden. Verglichen mit der gewöhnlichen Art des Filtrirens kann bei Herstellung der Druckdifferenz bis auf Höhe 1 Atmosphäre die Zeit des Filtrirens um das 100fache und darüber abgekürzt werden.

Um nun eine praktische Anwendung von dieser Thatsache zu machen, muss der Trichter, auf welchem filtrirt wird, in einem luftdicht verschlossenen Gefäss stehen und der Raum unter der Trichterspitze evacuirt werden, während das Filter luftdicht an den Trichterwänden anliegt. Die Evacuation bewerkstelligt der Vf. nicht durch eine der gewöhnlichen Luftpumpen, auch nicht der Quecksilberpumpe, denn diese würden unbrauchbar sein, sobald es sich um Filtration von Lösungen mit Chlor-, Schwefelwasserstoff- und Ammoniak-Gehalt handelte, sondern durch eine der Sprengel'schen im Princip ähnliche Wasserluftpumpe, die in den mit Wasserleitung versehenen Laboratorien ziemlich leicht und ohne grosse Kosten (8 Thlr.) herstellbar ist. Es gehört dazu eine circa 36 Fuss tiefe Senkgrube, in welche das Bleirohr abführt, durch welches das die Evacuation bewirkende Wasser abfliesst.

Eines der wesentlichsten Erfordernisse ist die Herstellung eines Filters, welches dicht schliesst und dem Druck

einer Atmosphäre widersteht ohne zu zerreissen. Dies erreicht der Vf. dadurch, dass er in einen sehr glatten Trichter (mit Wänden von 60°) einen aus Platinblech geschnittenen kleineren Trichter genau einpasst. Dieser nimmt das Papierfilter auf, welches angefeuchtet und mit dem Finger von Luftblasen befreit wird. Der Platintrichter hat in seiner Spitze keine Oeffnung, sondern ist durch einen Einschnitt von den Sehnenmittelpunkt des Kreissegments, welches das angewandte Blech bildete, bis nach dem Mittelpunkt an einer Seite offen, und an dieser liegt der eine Lappen des Schnittes über dem andern, indem man die Weite des Platintrichters genau der des Trichters anpasst. Um dies recht accurat machen zu können, fertigt man sich einen massiven Gypskegel vom Inhalt des Glastrichters und um diesen einen Hohlkegel aus Gyps, in welchen letzteren das Platinblech mit Hülfe des ersteren eingedrückt wird.

Das Filtriren geschieht in einen Kolben hinein, der starkwandig genug ist, um dem Druck der Luft von aussen widerstehen zu können. Er trägt einen doppelt durchbohrten Kautschuckpfropfen, durch dessen eine Oeffnung die Spitze des Glastrichters einige Zoll in das Gefäss hineinragt, während in der anderen Oeffnung ein rechtwinklig gebogenes beiderseits offenes Glasrohr steckt, dessen äusseres Ende mittelst eines dickwandigen Kautschluckschlauchs mit dem zur Evacuationsvorrichtung gehörigen Glasrohr in Verbindung gebracht wird.

Durch diese Beschreibung sollen blosse Andeutungen gegeben werden, die erst verständlich sind, wenn man die Original-Abhandlung mit den dazu gehörigen Zeichnungen vergleicht und wir verweisen daher auf diese.

Die Resultate, welche der Vf. mittelst dieser Methode erzielt hat und die wir im Einzelnen nicht wiedergeben wollen, sind in der That schlagend und wir führen nur einige derselben an.

Bekanntlich sind die schleimigen und voluminösen Niederschläge der Sesquioxydhydrate besonders schwer zu filtriren und auszuwaschen. Der Vf. hat daher unter ihnen den schlimmsten, das Chromoxydhydrat, gewählt, um den Con-

trast mit dem alten Verfahren ins Licht zu stellen. Eine Lösung, welche 0,244 Grm. wasserfreies Chromoxyd enthielt, wurde mit Ammoniak gefällt und auf dem Filter auszuwaschen versucht, aber schon beim dritten Aufguss lief das Waschwasser trübe durch, als darauf eine andere Probe mit Decantiren gemacht wurde, erforderte das Auswaschen 108 Min. Zeit und lieferte 1050 C.C. Filtrat und 0,2458 Grm. $\ddot{\mathrm{Cr}}$. Eine andere Probe der Art forderte 180 Min. Zeit und lieferte 0,2443 Grm. $\ddot{\mathrm{Cr}}$ und 1750 C.C. Filtrat. Dagegen nach dem neuen Verfahren filtrirten 17 C.C. Flüssigkeit mit Niederschlag, die einmal mit 26 C.C. Wasser gewaschen wurden, 39 C.C. Filtrat, 0,2439 Grm. $\ddot{\mathrm{Cr}}$ und beanspruchten in Summa 14 Min. unter einem Druck von 0,530 M. Quecksilberhöhe.

Abgerechnet die Zeitersparniss und das richtigere Gewichts-Ergebniss des Niederschlags stellt sich aber auch ferner eine grössere Leichtigkeit und Schnelligkeit beim Weiterbehandeln des Filterrückstands heraus. Derselbe ist, wenn die Pumpe nur 2—5 Min. nach dem letzten Ablauf gewirkt hat, so trocken, dass das Filter sofort verbrannt werden kann, was beim Chromoxyd im Wasserbad 5 Stunden dauert. Und das Filter verbrennt ohne Flamme, Rauch oder Funkensprühen. Ein weiterer Vortheil ist die Beschaffenheit des Filterrückstands: derselbe ist zu einer dünnen Lage zusammengepresst, dicht und von Sprüngen durchzogen und frei von den Papierfasern, die beim alten Verfahren so häufig in Folge des Auswaschens mit der Spritzflasche hineingelangen und nicht selten die Wiederausfällung eines in Säure gelösten Niederschlags durch Alkali verhindern.

Ganz unersetzliche Dienste leistet die Wasserluftpumpe bei Scheidung krystallinischer Niederschläge aus syrupsdicken Mutterlaugen (Honigzucker, Chromsäure aus schwefelsaurer Lösung etc.) mittelst Bimsteinfilter.

Endlich empfiehlt der Vf. in Ermangelung der obigen Vorrichtung einen einfachen Ersatz in der Verbindung zweier etwa 4 Liter fassenden Flaschen, die unten mit einem Tubulus und Hahn versehen und durch einen langen Kautschuckschlauch von Tubulus zu Tubulus in Verbindung stehen. Die

eine davon steht möglichst hoch und ist mit ihrem Hals der Filtrirkolben verknüpft, die andere auf dem Fussboden. Ist letztere voll, so vertauscht man die Stellung beider.

XVIII.

Gewinnung des Zinks auf nassem Wege.

Die bei der gegenwärtigen Methode der Verhüttung und der immer grösser werdenden Armuth der oberschlesischen Zinkerze von Jahr zu Jahr wachsenden Schwierigkeiten einer vortheihaften Zugutemachung haben O. Jungkann veranlasst, Proben mit den Erzen behufs der Extraction des Zinks auf nassem Wege zu machen und deren Resultate mitzutheilen (Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate. **15**, 4).

Das Haupterz der oberschlesischen Zinklager ist bekanntlich kohlensaures Zinkoxyd, welches im Galmei mit Eisenoxyd, Sand und Thon gemischt ist, in den ärmeren Sorten kommen auch Beimengungen von Kalk und Magnesia bis zu 7 p.C. vor.

Die durch die Natur des Erzes bedingte Aufbereitungsweise bringt es mit sich, dass eine grosse Menge desselben in Gestalt eines durch Schlämmen gewonnenen feinen Schliechs erhalten wird, der für die übliche Methode der Verhüttung unbrauchbar ist, aber gerade für die Extraction auf nassem Wege sich eignen würde.

Es lag nun nahe, zu dieser Extraction zunächst das Ammoniak in Anwendung zu bringen. Indessen lehrten wenige Versuche, dass sich dieses nicht eigne, theils wegen der zu geringen Löslichkeit des Zinkoxyds in Ammoniak, theils wegen des zu hohen Preises des letzteren, namentlich wegen des starken Verlustes an wiederzugewinnendem Ammoniak, welches der Thon unauswaschbar fest hielt, und durch unvermeidliche Verdunstung verloren ging.

Eine zweite Versuchsreihe betraf die Verwendung des Salmiaks, beruhend auf dem Princip: $\dot{Z}n + 2NH_4Cl = \dot{N}H_4 + (ZnCl + NH_4Cl)$, Ausscheidung des krystallisirten Doppel-

salzes und Kochen der Krystalle mit Wasser, wodurch es in $ZnCl + \dot{Z}n_3\dot{H}_2$ übergeht, das Endproduct dieses Processes. Auch dieses Verfahren zeigt sich durchaus unwirthschaftlich. Zwar absorbirte es auf je 4 Aeq. Zink nur 1 Aeq. Chlor, aber auch hier fand von Seiten des Thons eine starke Verschluckung von Ammoniak statt und die neuen Extractionslaugen mussten den Verlust ersetzt erhalten.

Die dritte Probereihe wurde mit Salzsäure angestellt. Man behandelte die Schlieche mit einer dem vorhandenen Zinkgehalt entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure, fällte das mit in Lösung gegangene Eisenoxyd durch gerösteten Galmei und erhielt, wenn nur kein Kalk und Magnesia anwesend waren, eine Lösung von Chlorzink, aus welcher durch Kalkmilch ein ziemlich reines Zinkoxyd fiel, aber nicht rein genug von Eisenoxyd, um als Zinkweiss unverwerfliche Handelswaare zu sein. Man suchte eine Verbesserung darin, dass die Zinklösung vor ihrer Fällung durch Zinkoxyd mit Chlor behandelt wurde, um das Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, ehe die Behandlung mit Zinkoxyd begann; doch nicht mit günstigem Erfolg. Aber gesetzt, es gelänge dies, so scheitert die Anwendbarkeit des Verfahrens an dem noch zu hohen Preis der Salzsäure und an der weitaus ungenügenden Menge derselben, welche sämmtliche Fabriken Schlesiens und der benachbarten österreichischen Districte bis jetzt erzeugen.

Die vierte Versuchsreihe endlich, welche Aussicht auf praktische Anwendung gewährt, war die Extraction mit Chlorcalciumlösung. Sie gründete sich auf die Umsetzung:
$\dot{Z}n\ddot{C} + CaCl = ZnCl + \dot{C}a\ddot{C}$ und $ZnCl + \dot{C}a\dot{H} = \dot{Z}n\dot{H} + CaCl$.

Die Proben, welche der Vf. mit einem Schliech von 4—10 p.C. Zinkgehalt und mit Stückengalmei von 20 und 27 p.C. anstellte, ergaben das Resultat, dass bei starker Concentration und starkem Ueberschuss der Chlorcalciumlösung in einer der Siedhitze nahen Temperatur die Ausziehung der Erze am vortheilhaftesten gelingt.

Eine Schwierigkeit und ein Nachtheil liegen in der Unmöglichkeit, die Rückstände völlig auszuwaschen von der Chlorcalciumlauge. Dies ist aber eine *cura posterior*, welche von der Frage nach dem Preis des Chlorcalciums abhängt.

Schon bei der Anwendung des jetzt im Handel beziehbaren Chlorcalciums ist unter gewissen Voraussetzungen die Extraction vortheilhaft, wenn man aber annimmt, dass der in so grossen Mengen in Stassfurth gewonnene Tachhydrit eben so gut wie Chlorcalcium wirkt, so steht das Extractionsmaterial billig zur Verfügung.

Der Vf. giebt eine genaue Disposition über eine solche Extractionsanlage und eine Kostenberechnung, aus welcher hervorgeht, dass die ärmeren Erze bis zu 10 p.C. Zinkgehalt vortheilhafter durch Extraction und nachmalige Reduction im Ofen zu Gute zu machen seien, als durch directe Verhüttung.

XIX.

Die Sulfate des Antimonoxyds.

Ueber diese nur wenig untersuchten Salze hat Dexter neue Versuche angestellt und zwar in ähnlicher Weise wie Peligot, aber mit etwas verschiedenem Ergebniss (Sill. Am. Journ. [2] **45**, Nr. 136, 78).

In einem für die Analyse geeigneten, hinlänglich reinen und krystallinischen Zustand erhielt der Vf. das neutrale Sulfat, welches Peligot nicht darzustellen vermochte, ferner einige basische Salze, die auch schon von Brandes angeführt werden. Alle lösen sich leicht in Salzsäure und werden, bis auf eine Ausnahme, durch Wasser zersetzt. Nach vorgängigem Zusatz von Weinsäure lässt sich die Lösung stark verdünnen, ohne Niederschlag zu geben, und dies benutzte der Vf. für die Analyse. Er fällte nämlich zuerst das Antimonoxyd mittelst Schwefelwasserstoffs, dann die Schwefelsäure durch Barytsalz.

Die Bereitung der in Rede stehenden Salze gelingt leicht, wenn Antimonoxyd oder Algarothpulver mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht wird, bis letztere ihr Wasser abgegeben hat. Je nach der Länge des Kochens kann man das eine oder andere Salz oder Gemische mehrerer erhalten.

Das *neutrale Sulfat,* $\ddot{S}b\ddot{S}_3$, scheidet sich aus concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten in dünnen Nadeln und in solcher Menge aus, dass die Flüssigkeit ein Brei wird. Die Krystalle sind lange 4seitige Prismen mit Zuspitzungsflächen (schief rhombisch?), welche auf Thonplatten getrocknet dem Asbest ähnlich sind. Ihre Analyse ergab:

				Atomgew.	Ber.
$\ddot{S}b$	52,82	52,78	53,58	144,3	54,61
$\ddot{S}_3$	—	46,41	46,00	120	45,39
		99,19	99,58		

Man erhält dasselbe Salz, wenn in einem Tiegel Schwefelsäure und Antimonoxyd oder Algarothpulver vorsichtig bis zum Austreiben des Ueberschusses der Säure erhitzt werden, oder besser, wenn man in einer Glasretorte die überschüssige Säure langsam abdestillirt. Das resultirende Salz bildet eine zerreibliche krystallinische Masse.

Für dies Salz fand Brandes die Zusammensetzung 56,4 $\ddot{S}b$ und 43,2 $\ddot{S}$, dagegen Peligot $\ddot{S}b\left\{\begin{matrix}50,2\\44,3\end{matrix}\right.$ und $\ddot{S}\left\{\begin{matrix}51,9\\53,1\end{matrix}\right.$. Man sollte glauben, dass hier eine Vertauschung der Zahlen vorliegen möchte, denn die aus dem erhaltenen $\dot{B}a\ddot{S}$ berechnete Menge Schwefelsäure beträgt nicht 51,9, sondern 45,9 p.C. Jedenfalls sind die Schlussfolgerungen, welche der französische Chemiker darauf gründet, unberechtigt.

Die *basischen Salze.* Ausser denjenigen, in welchen 1 Aeq. Antimonoxyd mit 2, 1 und $^1/_2$ Aeq. Säure verbunden ist, scheinen noch Verbindungen dieser unter einander zu existiren. Für ihre Bildung ist der Verdünnungsgrad der Säure maassgebend.

Kocht man Antimonoxyd in einer mit ihrem gleichen Maass verdünnten Schwefelsäure längere Zeit, so wird die bis dahin trübe Flüssigkeit plötzlich klar und dann liegt auf dem Boden des Gefässes ein sandiges Pulver, aus flachen rhombischen Prismen bestehend. Wird dann das Kochen nur eine Minute fortgesetzt, so haben sich die Prismen in Oktaëder verwandelt, häufig aber findet man beiderlei vor und erst nach gehöriger Concentration werden die Oktaëder frei von der Beimengung des prismatischen Salzes.

Die etwas verzerrten Oktaëder mit gestreiften Flächen scheinen dem regulären System anzugehören und bestehen aus $\dddot{Sb}\dddot{S}_2$ (der Vf. nennt das Salz unpassender Weise Bisulfat). Sie scheinen wohl identisch zu sein mit Peligot's Salz welches dieser aus Antimonoxyd und rauchender Schwefelsäure gewann. In der That setzen sich aus der Lösung des Antimonoxyds in Schwefelsäurehydrat bei gewisser Concentration die basischen Salze aus der sauren Flüssigkeit ab, und es scheinen dieselben direct zu entstehen, wenn mässig erwärmte Schwefelsäure auf Antimonoxyd wirkt. Aber wenn erst Lösung eingetreten ist in höherer Temperatur, wobei das neutrale Salz entsteht, und man fügt nun Wasser hinzu, so erhält man beim Verdampfen keine oder nur sehr wenig Oktaëder. Zersetzt man das basische Salz mit Soda und behandelt das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich die Oktaëder.

Die Prismen erhält man frei von Oktaëdern, wenn Antimonoxyd mit einer Säure nicht über 1,57 spec. Gew. gekocht wird; mit Säure von 1,554 spec. Gew. bildet das Product lauter Nadeln. Auf Thonplatten getrocknet besteht die Verbindung aus $\dddot{Sb}_3\dddot{S}_5\dot{H}$, was wahrscheinlich $= 2\dddot{Sb}\dddot{S}_2 + \dddot{Sb}\dddot{S} + \dot{H}$ ist.

			Ber.
$\dddot{Sb}$	66,97	67,17	67,75
$\dddot{S}$	31,42	31,39	30,86
$\dot{H}$ (Verlust) . . .	1,61	1,44	1,39

Die Krystalle sind 4seitige Prismen mit 2 oder 4flächiger Zuspitzung.

Die Mutterlauge davon setzt ein feines weisses Pulver ab, welches aus kleinen unregelmässigen Nadeln, $\dddot{Sb}\dddot{S} + \dot{H}$, besteht. Dies Salz erwähnt Brandes als wasserfrei, auf andere Art gewonnen.

Das Salz $\dddot{Sb}_2\dddot{S} + \dot{H}$ scheidet sich bei Verdünnung des neutralen Salzes mit Wasser als amorphes Pulver aus, welches beim Stehen mit der Flüssigkeit nach einigen Tagen zu Nadeln wird. Diese können mit heissem Wasser ausgewaschen werden, ohne ihre Form und Zusammensetzung zu ändern. Bei 100° verlieren sie 0,5 p.C., den Rest erst bei

240°. — Brandes fand in dem amorphen Salz 3 p.C. Wasser, Peligot beschreibt es als wasserfrei und als mit 2Ḣ darstellbar.

XX.

Mittheilungen.

Von

Dr. Theodor Petersen.

(Aus dem neunten Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde.)

1) Chrompicotit von Dun Mountain, Neuseeland.

Die ausserordentliche Bedeutung, welche dem Olivinfels als tellurischem Gestein zukommt, ist erst in neuerer Zeit, besonders in Folge der schönen Arbeiten von Sandberger, zu erkennen möglich geworden. So hat dieser Forscher namentlich des Näheren ausgeführt*), dass Enstatit oder Bronzit, Chromdiopsid, Pyrop und Picotit ganz charakteristische Bestandtheile des Olivinfelses sind und dass auch die Serpentine, wenn sie die genannten Mineralien enthalten, mit aller Sicherheit auf Olivinfels zurückgeführt werden müssen.

Olivin wurde, abgesehen von den Meteoriten, in folgenden irdischen Gesteinen beobachtet:

1) Beigemengt dem Basalt, Dolerit, Anamesit, Andesit, Melaphyr, Augitporphyr, Porphyrit, Gabbro und Eklogit.

2) Eingelagert in Talkschiefer und körnigen Kalk.

3) Bruchstückweise eingeschlossen, offenbar aus grösserer Tiefe der Erde in Gesteinsfragmenten emporgehoben, im Basalt und Augitporphyr.

4) Umgewandelt als Serpentin.

Unter den aufgeführten typischen Beimengungen des Olivinfelses ist der Picotit von Damour, ein Chromspinell, früher unbekannt gewesen. Derselbe findet sich in den verschiedenen Olivinfelsarten, insbesondere auch in den schönen Varietäten, dem Lherzolith vom See Lherz in den Pyrenäen

---

*) N. Jahrb. f. Mineralogie 1866, p. 385.

und dem Dunit von Dun Mountain auf Neeseeland in nadelkopf- bis erbsengrossen Körnern, gewöhnlich abgerundeten Oktaëdern, eingewachsen. Die Härte wurde von Sandberger mehrmals zu 8 bestimmt, für das spec. Gew. fand Damour 4,08, während der verwandte Chromeisenstein die Härte 5,5 und das spec. Gew. 4,4—4,5 besitzt. Es liegen zwei Analysen von Picotit vor mit folgenden Zahlen:

	1.*) See Lherz in den Pyrenäen nach Damour**)	2.***) Hofheim in Unterfranken nach Hilger
Chromoxyd	8,06	7,23
Thonerde	56,46	53,93
Eisenoxyd	—	11,40
Eisenoxydul . . .	25,10	3,85
Magnesia	10,38	23,59
	100,00	100,00

In dem Dunit von Dun Mountain ist der Picotit, wie bemerkt, in kleinen abgerundeten schwarzen Oktaëdern eingesprengt. Ausserdem wurde er in grösseren, derben, körnigen Massen mit gelblichem Olivin, grünlichem Chromdiopsid und weissem Enstatit von Hochstetter in demselben Gebirge aufgefunden und wird jetzt zur Farbenfabrikation nach England ausgeführt. Von diesem Material wurde eine Probe der näheren Untersuchung unterzogen.

Das vorliegende Mineral zeigte in kleinen Körnchen ein spec. Gew. von 4,115 bei 20° C., ergab die Härte 8 †) und lieferte ein braunes, sehr schwach magnetisches, auch in ganz concentrirten Säuren unlösliches Pulver von folgender Zusammensetzung:

Chromoxyd	56,54
Thonerde	12,13
Eisenoxydul	18,01
Manganoxydul . . .	0,46
Kobaltoxydul, Nickeloxydul . . .	Spuren
Magnesia	14,08
	101,22

*) Bullet. de la soc. géol. 1862, **29**, 413.

**) Nach Abzug von 1,98 p.C. Kieselerde.

***) N. Jahrb. f. Mineralogie 1866, p. 399.

†) Herr v. Fritsch, welcher auf meine Bitte die Härte ebenfalls

Die vorstehenden Zahlen wurden in Gemeinschaft mit Herrn R. Senfter festgestellt.

Die auserlesenen und zerkleinerten Körner waren durch Digeriren mit concentrirter Salzsäure von allem Olivin befreit und einzelne Kryställchen von weissem Enstatit sorgfältig mit Hülfe der Lupe entfernt worden.

Die Aufschliessung des Picotits ist schwierig. Sie wurde vermittelst sauren schwefelsauren Kalis unter Zusatz von Salpeter und Soda bewerkstelligt; doch war dreimaliges Einschmelzen nothwendig. Die in alkalischer Auflösung befindliche Thonerde wurde durch salpetersaures Ammon abgeschieden, das darnach ausgebrachte Chromoxyd wiederholt auf seine Reinheit geprüft. Den in Wasser unlöslichen Theil der Schmelze löste man in Säure, schied Eisenoxyd und Thonerde ab und konnte im Uebrigen ausser Magnesia nicht blos Mangan bestimmen, sondern auch Kobalt und Nickel in der Boraxperle sehr deutlich erkennen.

Es unterscheidet sich demnach dieser Picotit von den beiden anderen untersuchten namentlich durch einen sehr hohen Chromgehalt, so hoch wie im Chromeisenstein, ja die Zusammensetzung ist sogar ganz dieselbe wie die von manchen Chromeisensteinen, deren spec. Gew. indessen 4,4—4,5 und deren Härte nur 5,5 beträgt. Ausserdem besitzt auch dieser Picotit den lebhaften fettglanzartigen Glasglanz, während Chromeisenstein matt halbmetallglänzend ist. Der von Breithaupt untersuchte Chromeisenstein von Grochau in Schlesien von der Härte 5,5, aber einem mittleren spec. Gew. von nur 4,08 und ziemlich hohem Thonerdegehalt ist offenbar, wie auch Sandberger*) bemerkt, ein Verbindungsglied zwischen Chromeisenstein und Picotit. Es müssen hinfort die Chromite sorgfältig gemustert werden, um die Picotite von denselben zu sondern. Auch der Spinell ist zuweilen chromhaltig und ebenso wird im Magneteisen häufig etwas Chromoxyd angetroffen.

Ich bezeichne den vorstehenden Picotit von Dun Moun-

probirte, fand, wie Sandberger und ich, den 8. Grad oder nur unbedeutend weniger.

*) N. Jahrb. f. Mineralogie 1866, p. 389.

tain als „Chrompicotit“ und denjenigen Typus, welchen Damour und Hilger untersuchten, als „Thonerdepicotit.“ Der Chrompicotit von Dun Mountain giebt natürlich in der Borax- und Phosphorsalzperle eine sehr starke Chromreaction, gerade wie der Picotit von Sete Cidades auf San Miguel, welch letzterer daher höchst wahrscheinlich auch Chrompicotit ist.

Bemerkenswerth ist das Vorhandensein von Nickel und Kobalt im Neuseeländer Picotit. Die Reaction war so deutlich, dass beide wohl zu bestimmen gewesen wären, wenn mir mehr Material zu Gebote gestanden hätte. Nickelerze sind in serpentinischen Massen, welche aus Olivin entstanden sind, nicht selten, Nickel und wenig Kobalt werden regelmässig in den olivinreichen Meteoriten angetroffen — in mir von Herrn G. vom Rath gütigst mitgetheilten Stücken des Meteoriten von Pultusk vom 30. Januar d. J. konnte ich ebenfalls deutlich Kobalt neben Nickel constatiren —, ich habe ganz neuerdings geringe Spuren von Nickel und Kobalt auch im Basalt gefunden, man darf daher beide wohl als regelmässige, wenn auch kleine Gemengtheile des Olivins ansprechen.

Zur Vergleichung stelle ich noch die isomorphen, oktaëdrischen Mineralkörper $\dot{R}\dddot{R}$ in einer Tabelle zusammen.

	Wesentliche Mischung	Härte	Spec. Gew.
Magneteisen . .	$\dot{Fe}\dddot{Fe}$	5,5	5,0—5,2
Franklinit . . .	$\dot{Zn}, \dot{Fe}$ / $\dddot{Fe}, \dddot{Mn}$	6,0	5,0—5,1
Chromeisen . .	$\dot{Mg}, \dot{Fe}$ / $\dddot{Cr}, \ddot{Al}$	5,5	4,4—4,5
Picotit	$\dot{Fe}, \dot{Mg}$ / $\ddot{Al}, \dddot{Cr}$	8,0	4,1—4,2
Spinell	$\dot{Mg}, \dot{Fe}$ / $\ddot{Al}$	8,0	3,5—3,8
Hercynit . . .	$\dot{Fe}, \dot{Mg}$ / $\dddot{Al}$	7,5	3,9—4,0
Gahnit	$\dot{Zn}\dddot{Al}$	8,0	4,3—4,4
Kreittonit . . .	$\dot{Zn}, \dot{Fe}$ / $\dddot{Al}, \dddot{Fe}$	7,5	4,5—4,8

2) Magnetkies von Auerbach.

Grossherzogthum Hessen.

Es ist nicht unbekannt, dass mehrere Magnetkiese einen Gehalt an Nickel aufzuweisen haben, so diejenigen von Modum in Norwegen, von Klefua in Schweden. Auch der in den Hornblendeschiefern des mittleren Schwarzwaldes ganz allgemein enthaltene Magnetkies wurde von Sandberger nickelführend befunden und ist für die Nickelvorkommnisse dortiger Gegend von hoher Bedeutung.

Von der Ueberzeugung ausgehend, dass Kobalt und Nickel weit verbreitetere Körper sind, als man gewöhnlich glaubt, und nachdem es mir gelungen, Nickel in beträchtlicher Menge in einem tyrolischen Magneteisen nachzuweisen *), habe ich Nickel und Kobalt nunmehr auch in einem Magnetkiese der nächsten Nachbarschaft aufgefunden.

Der bei Auerbach an der Bergstrasse im Gneiss aufsetzende und über eine halbe Stunde nordöstlich bei einer durchschnittlichen Mächtigkeit von beiläufig 30 Fuss sich erstreckende Gang weissen krystallinischkörnigen Kalks erfreut sich längst besonderer Beachtung, sowohl von Seiten der Mineralogen als auch des Marmor bedürftigen Publikums. Der dem Gange anliegende Granit ist in ausgezeichneten Schriftgranit verwandelt. Mancherlei Mineralien werden hier angetroffen, besonders da, wo der Kalk mit dem Granit in Berührung tritt, namentlich, abgesehen von oftmals sehr schönem Kalkspath, Granat, insonderheit weisser Kalkgranat, Wollastonit, Idokras, Epidot, Turmalin, Titanit, Kupferkies und Buntkupfererz, Malachit und Kupferlasur, Bleiglanz und Arseneisen, Eisenkies und Magnetkies.

Der von mir näher untersuchte Magnetkies ist, gewöhnlich mit Eisenkies vorkommend, sowohl in kleinen Blättchen als auch in compacteren, derben Partien in dem körnigen Kalke sehr gewöhnlich.

Das analysirte Material von 4,583 spec. Gew. bei 15° C. erwies sich folgendermassen zusammengesetzt:

*) N. Jahrb. f. Mineralogie 1867, p. 837.

Schwefel	39,90
Eisen	59,39
Kobalt und Nickel . .	0,06
Mangan	Spur
Titan	0,17
	99,52

Kobalt konnte der geringen Menge wegen von Nickel nicht geschieden werden, die erblasene Löthrohrperle war aber entschieden diejenige des kobalthaltigen Nickels.

Hinsichtlich der Formel des Magnetkieses bemerke ich Folgendes. Sie wird gewöhnlich Fe_7S_8 geschrieben. Nach meinem Dafürhalten ist sie unzweifelhaft FeS, welche erfordert:

Schwefel	36,36
Eisen	63,64
	100,00

Allerdings wurde der Schwefelgehalt gewöhnlich zwischen 37 und 40 p.C. gefunden, also höher als FeS entspricht. Einmal aber ist der gewöhnliche Begleiter des Magnetkieses Eisenkies, FeS_2, mit doppelt so viel Schwefel, und meistens sind die beiden Sulfide nicht scharf von einander zu sondern; sodann verhält sich der hexagonale Magnetkies ganz analog dem hexagonalen Nickelkies oder Millerit, NiS. Auch der scharfsichtige Hausmann hielt Magnetkies für FeS, und neuerdings hat sich Kenngott ebendahin erklärt. Ebenso wird auch der Magnetkies der Meteoriten, von Reichenbach „Troïlit“ getauft, schwerlich etwas Anderes sein als FeS und nicht Fe_7S_8. Manganblende, MnS, ist allerdings wie Zinkblende, ZnS, regulär, aber die Manganverbindungen nehmen überhaupt eine besondere Stellung ein, ich brauche nur den quadratischen Hausmannit, $\dot{M}n\dddot{M}n$, zu nennen. Dahingegen krystallisiren noch zwei andere Einfachschwefelmetalle, Covellin, CuS und Greenockit, CdS, ebenfalls hexagonal, die isomorphe Reihe ist daher:

Magnetkies	$\acute{Fe}$
Millerit	$\acute{Ni}$
Covellin (Kupferindig) *)	$\acute{Cu}$
Greenockit	$\acute{Cd}$

*) Kupferglanz $\acute{\text{Ǝu}}$ ist dimorph, rhombisch und hexagonal (Breithaupt).

Ich stellte kürzlich an anderem Orte*) Magnetkies und Nickelkies als gleichartige Verbindungen neben einander, konnte aber bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, besonders darauf zurückzukommen.

Endlich noch wenige Worte in Bezug auf die Trennung von Eisen, Kobalt und Nickel, wie ich sie gewöhnlich ausführe. Ich fälle mit Ammoniak in der Wärme. Das ausgefallene Eisenoxyd enthält, wenn Kobalt und Nickel anwesend sind, ein wenig Nickeloxyd, etwas mehr Kobaltoxyd. Um es frei davon zu erhalten, braucht es nur zwei-, höchstens dreimal in wenig Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak wieder niedergeschlagen zu werden, um die letzten Antheile von Kobalt und Nickel in ammoniakalischer Lösung zu haben und ein Eisenoxyd zu erhalten, welches keine Spur von Kobalt- oder Nickelreaction mehr giebt. Die Trennung vermittelst kohlensauren Baryts ist nicht so scharf und bequem.

---

3) Zur Kenntniss des Rothgiltigerzes.

Da nicht viele Untersuchungen von Rothgülden vorliegen, so lasse ich einige gelegentlich angestellte neben den bereits bekannten hier folgen. Die Analyse sowohl des lichten wie des dunklen Erzes wird leicht mit Schwefelkalium ausgeführt, womit, im Wasserbade digerirt, beide schon nach einigen Stunden völlig aufgeschlossen sind, wobei alles Antimon und Arsen in Lösung übergeführt ist. Die Schwefelbestimmung mag besonders vorgenommen werden.

Antimonsilberblende (dunkles Rothgülden).

Fahles dunkles Rothgülden von Andreasberg mit schwacher Arsenreaction ergab bei einer 1857 von mir ausgeführten Analyse, wobei Schwefelantimon und Schwefelarsen durch schwefligsaures Alkali geschieden wurden, folgende Zusammensetzung:

Schwefel	17,70
Antimon	22,35
Arsen	1,01
Silber	58,03
	99,09

*) Pogg. Ann. 134, 73.

Eine andere Analyse von dunklem Rothgülden nahm kürzlich Herr R. Senfter in meinem Laboratorium vor. Dieses, von Herrn Professor Sandberger mir übergebene Erz, von 5,90 spec. Gew., kam auf der Grube Wenzel bei Wolfach in Baden mit wenig cubischem Bleiglanz auf Kalk- und Bitterspath vor. Es ergab:

Schwefel	18,28
Antimon	24,81
Silber	57,01
	100,10

Die mir bekannten Analysen des dunklen Rothgüldens (mit 5,7—5,9 spec. Gew.) sind nunmehr folgende:

	Zacatexas, Mexico		Andreasberg, Harz		von Chili	Wolfach in Baden
	Boettger	Wöhler	Bonsdorf	Petersen	Field	Senfter
Schwefel . .	17,76	18,00	17,78	17,70	17,45	18,28
Antimon . .	24,59	21,80	23,26	22,35	23,16	24,81
Arsen . . .	—	—	—	1,01	—	—
Silber . . .	57,45	60,20	58,96	58,03	59,01	57,01
	99,80	100,00	100,00	99,09	99,62	100,10

Die Formel $\acute{A}g_3\overset{'''}{S}b$ verlangt aber:

S_6 . .	96	17,77
Sb . .	122	22,28
Ag_3 . .	324	59,95
$\acute{A}g_3\overset{'''}{S}b$.	542	100,00

Arsensilberblende (lichtes Rothgülden).

H. Rose untersuchte lichtes Rothgülden von Joachimsthal in Sachsen und fand dafür 5,552 spec. Gew. und folgende Mischung:

Schwefel	19,51
Antimon	0,69
Arsen	15,09
Silber	64,67
	99,96

Von Field analysirtes Erz aus Chili bestand aus:

Schwefel	19,81
Arsen	15,12
Silber	64,88
	99,81

Eine andere schön carmoisinrothe Arsensilberblende von der Grube Sophie zu Wittichen in Baden, krystallisirt

$\overset{}{R}_3 - 2R.\overset{}{R}$, hier auf Speiskobalt oder auf Kalk- und Braunspath oder direct auf Granit, immer aber (wie auch zu Wolfach) unter den jüngsten Gangbildungen vorkommend, habe ich kürzlich untersucht *). Ich fand dafür folgende Zahlen:

Schwefel	20,16
Antimon	Spur
Arsen	15,57
Silber	63,38
	99,11

Die Formel $\acute{A}g_3\overset{'''}{A}s$ erfordert:

S_6 . .	96	19,40
As . .	75	15,15
Ag_3 . .	324	65,45
$\acute{A}g_3\overset{'''}{A}s$.	495	100,00

Die fahle Antimonsilberblende von Andreasberg enthält nur sehr wenig Arsen (s. o.), dagegen reagirt das lichte Rothgülden von ebenda nicht auf Arsen **). Demnach erscheinen Antimon- und Arsensilberblende in ihrer chemischen Zusammensetzung ziemlich scharf von einander geschieden, da Mischungen von viel Arsen neben Antimon oder umgekehrt nicht bekannt sind.

---

4) Ueber phosphorsauren Kalk ***) und die Bedeutung des Apatits als Gemengtheil der krystallinischen Felsarten.

Seit Längerem mit der Untersuchung natürlicher Kalkphosphate beschäftigt, welche in unserer nächsten Nähe im Lahn- und Dillthal in Nassau so ausgezeichnet vorkommen

---

*) Vergl. N. Jahrb. f. Mineralogie 1868, p. 402 und Pogg. Ann. **134**, 85.

**) Rammelsberg, Mineralchemie p. 85.

***) Dieser, an meine früheren, im 7. und 8. Bericht niedergelegten Arbeiten über den nassauischen Phosphorit sich anschliessende Aufsatz ist bereits in den Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt 1868, No. 14 erschienen. Hinzugefügt wurde namentlich der inzwischen ermittelte Phosphorsäuregehalt des Diabases und Hyperites von Weilburg.

und in kurzer Zeit in so grossen Lagern aufgeschlossen wurden, dass die dortige Production gegenwärtig bedeutend über eine Million Centner jährlich beträgt (annähernd 1,250,000 Ctr. im letzten Jahre, wie mir Herr Bergrath Stein zu Wiesbaden mittheilte), — lag es sehr nahe, auch der Verbreitung der Phosphorsäure in den Nachbargesteinen nachzuforschen, zumal die von Mohr ausgesprochene Ansicht, die Phosphorsäure des nassauischen Phosphorits stamme wohl aus dem Stringocephalenkalk, aus verschiedenen Gründen wenig stichhaltig erscheint. Einmal ist der Stringocephalenkalk gar nicht oder nur äusserst wenig phosphorsäurehaltig befunden worden (Fresenius, Wicke), sodann aber steht der Staffelit an zahlreichen beobachteten Stellen in nächster Beziehung zum Schalstein. Letzterer bildet gewöhnlich das Hangende, devonischer Kalk das Liegende und vielfach dienten die Klüfte des Kalks zur Lagerstätte des Staffelits. Hinsichtlich der Lagerung bei Staffel hebe ich noch hervor, dass unter dem Kalkphosphat und über dem devonischen Kalk in ziemlich scharfer Scheidung Brauneisenstein zu liegen pflegt. Wenn Phosphorsäure, Eisenoxyd und Kalk zusammen zur Ablagerung kommen, so bildet sich eben phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd; wenn Kalk genug vorhanden, so verbindet sich fast alle Phosphorsäure damit. Die Verwandtschaft der Magnesia zur Phosphorsäure steht sehr hinter der des Kalks zur Phosphorsäure zurück, sonst müsste phosphorsaure Magnesia weit reichlicher beim phosphorsauren Kalk angetroffen werden. Auffallend bleibt die geringe Menge phosphorsaurer Magnesia, welche gegenüber dem phosphorsauren Kalk natürlich angetroffen wird, immerhin.

Häufig ist der Schalstein da, wo der Staffelit auftritt, stark zersetzt. Zu Staffel z. B., wo die reichsten Lager erschlossen wurden, kommt im District Brachwieschen und Fusssohl Thon mit Ueberresten von Schalstein (d. h. ganz zersetzter Schalstein) in unmittelbarer Berührung mit Staffelit vor. Ich habe mehrere frische aphanitische Schalsteine dieser Gegend untersucht und überall reichlich Phosphorsäure gefunden. Uebrigens wurde der hohe Phosphorsäuregehalt einiger Schalsteine schon 1855 von Dollfuss und Neu-

bauer *) constatirt, beispielsweise 1,67 p.C. in dem Kalkschalstein von Limburg.

Ausserdem konnte ich in denselben Schalsteinen auch Fluor und Chrom deutlich erkennen. Aller Staffelit enthält aber Fluor und der grünliche, wie Wicke zuerst beobachtete, auch Chrom. Derselbe wies auch neuerdings **) nicht nur Phosphorsäure, sondern auch Fluor und Chrom in mehreren Schalsteinen nach. Uebrigens hat Sandberger schon 1851 ***) ein Chromsilicat, den Chromophyllit, in weiter Verbreitung im Schalstein nachgewiesen. Dieses Mineral kommt namentlich bei Limburg in grossen Massen vor. Die typischen nassauischen Schalsteine sind also in der Regel reich an Phosphorsäure, ausserdem pflegen sie auch Fluor und Chrom zu enthalten.

Der Staffelit erscheint offenbar als Auslaugungsproduct des Schalsteins. Gehen wir noch einen Schritt weiter. Der nassauische Schalstein ist wesentlich nur mehr oder weniger metamorphosirter Diabastuff. Bei Weilburg z. B., also gerade inmitten der Phosphoritreviere, beobachteten die Gebrüder Sandberger †) den unmittelbaren Uebergang von Diabas in Schalstein vermittelst eines Diabasconglomerats. Mit Untersuchung des nassauischen Diabases und Hyperites bin ich soeben beschäftigt, soviel kann ich aber schon jetzt bemerken, dass ich überall starke Phosphorsäurereaction erhalten habe. Bestimmt wurde bis jetzt der Gehalt an Phosphorsäure in

Diabas vom Odenbacher Weg bei Weilburg zu 0,64 p.C., entsprechend 1,57 p.C. Apatit;

Hyperit aus dem Lahntunnel bei Weilburg zu 0,36 p.C., entsprechend 0,88 p.C. Apatit.

Auch wurde mir die Mittheilung des Herrn Sandberger zu Theil, dass die mikroskopischen Schliffe des Diabases und Hyperites von Weilburg wie auch aus anderen Gegen-

*) Jahrb. d. nassau. Vereins f. Naturk. 1855, p. 49.

**) Journ. f. Landwirthsch. XVI. Jahrg. 2. Heft.

***) Jahrb. d. nassau. Vereins f. Naturk. 1851, p. 266.

†) Die Versteinerungen des rhein. Schichtensystems in Nassau, p. 529.

den sehr deutliche Apatitkryställchen erwiesen haben. Ich halte es daher für gerechtfertigt, folgende Erklärung abzugeben:

Die Phosphorsäure ist (als Apatit) in dem in der Lahngegend reichlich vorhandenen Diabas (und Hyperit) in beträchtlicher Menge vorhanden und das in erster Linie vom Diabas sich ableitende, metamorphische Sedimentgestein, der phosphorsäurereiche Schalstein, hat seine Phosphorsäure offenbar dem Diabas zu verdanken. Der Schalstein wurde im Laufe der Zeit weiter ausgelaugt und phosphorsaurer Kalk nunmehr an einzelnen Orten massenweise abgelagert.

In den Schalsteindistricten kommt als ältestes Eruptivgestein häufig Felsitporphyr vor, sogar in Berührung mit Phosphorit. Drei dieser Porphyrite habe ich auf Phosphorsäure untersucht. Ein ganz frischer grauer Porphyrit von Katzenellnbogen mit bis $^1/_2$ Zoll grossen klaren Oligoklaskrystallen, übrigens von Phosphoritlagern entfernt anstehend, enthielt 0,043 p.C., dichter grauer Felsitporphyr von Altendiez 0,026 p.C., ein weniger frischer, weisser, sehr dichter Felsitporphyr von Oberneisen bei Diez nur 0,014 p.C. Phosphorsäure.

Das Vorkommen der Phosphorsäure und des Apatits in Gesteinen, besonders den jüngeren plutonischen, in den Trachyten und Laven, ist häufig constatirt worden — ich erwähne u. a. der Ermittelungen von Fownes*), Stöckhardt**), Deville; letzterer fand in der 1855 ausgeflossenen Lava des Vesuv bis 2,2 p.C. phosphorsauren Kalk, — doch wurde diesen Vorkommnissen meines Erachtens bis jetzt nicht die gebührende Wichtigkeit beigelegt, ja die Phosphorsäure häufig nur als zufällig angesehen oder gar nicht darauf Rücksicht genommen. In den basaltischen Gesteinen z. B. wird sie wohl mehrfach aufgeführt, ich habe aber eine ganze Reihe neuerdings darauf geprüft und sie überall gefunden. So bestimmte ich sie in drei ausgezeichneten Repräsentanten, nämlich dem

*) Edinb. new philos. Journ. 1844.
**) Der chemische Ackersmann. 1860.

Basalt von Rossdorf
bei Darmstadt . . . . 1,32 p.C. = 3,23 p.C. Apatit,
Anamesit von Steinheim
bei Frankfurt . . . . 0,44 p.C. = 1,06 p.C. Apatit,
Dolerit vom Meissner . . 1,21 p.C. = 2,96 p.C. Apatit.

Die basaltischen Gesteine hiesiger Gegend sind also ziemlich reich an Phosphorsäure; in der That wurde auch an mehreren Orten sogenannter Osteolith beobachtet.

Ueberall, wo Phosphorsäure in deutlicher Menge erkannt wurde, habe ich gewöhnlich auch Reaction auf Chlor und Fluor erhalten. Bemerkt man weiter, dass auch sehr schwer erschliessbaren Gesteinen die Phosphorsäure schon durch mässig concentrirte Salpetersäure entzogen werden kann und dass es gewöhnlich nicht schwer ist, an phosphorsäurereichen Stücken unter dem Mikroskop Apatit zu beobachten (in den Doleriten und Gesteinen der Basaltgruppe liegen Apatitnadeln häufig im Augit), so ist es wohl klar, dass die Phosphorsäure in den krystallinischen Gesteinen gemeiniglich als Apatit enthalten ist. In dem Schliffe des erwähnten Dolerits vom Meissner z. B. fand Sandberger, nach einer mir zu Theil gewordenen brieflichen Mittheilung, sehr deutliche und zahlreiche Apatitdurchschnitte. Ueberhaupt aber ist die Phosphorsäure, resp. der phosphorsaure Kalk, als ein überaus häufiger Gemengtheil der krystallinischen Felsarten anzusprechen, ganz besonders der plutonischen und vulkanischen, wo das Vorhandensein fast zur Regel wird.

Der Staffelit ist bekanntlich jodhaltig, und es giebt Stücke, welche, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, sogar deutlich Joddämpfe verbreiten. In Gesteinen wurde Jod bis jetzt nur ganz ausnahmsweise, z. B. im Dolomit von Saxon in Wallis, beobachtet. Es ist mir bis jetzt nicht geglückt, solches in den krystallinischen, selbst phosphorsäurereichen Felsarten nachzuweisen. Ich erinnerte bei früherer Gelegenheit *) daran, dass die phosphorsauren Salze und insbesondere der phosphorsaure Kalk die Eigenschaft besitzen,

*) S. meine Abhandlungen über den Phosphorit im 7. u. 8. Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde.

die Haloide Chlor, Brom, Jod und Fluor zu concentriren. Es dürfte daher auch wohl der Mühe lohnen, Gesteine in der Weise auf die genannten Elemente zu prüfen, dass man auf grössere Mengen geeignet vorbereiteter Gesteinslösung mittelst phosphorsauren Natrons eine Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk erzeugte und diese zur weiteren Prüfung, namentlich auf Jod, verwendete.

Es ist überaus wichtig für die Geologie, die kleinen und kleinsten Gemengtheile der Fossilien nicht zu vernachlässigen, wie es leider nur zu oft geschieht. Ich will an diesem Orte nur noch hervorheben, dass Chrom, Nickel und Kobalt weit verbreiteter sind, als man gewöhnlich glaubt. So fand ich in der letzten Zeit Nickel und Kobalt in mehreren Magnetkiesen (von Hausach in Baden, von Auerbach bei Darmstadt), auch im Picotit von Dun Mountain auf Neuseeland und Spuren im Basalt von Rossdorf bei Darmstadt; in diesem Basalt ferner Chrom sehr deutlich, letzteres auch in einem Diabas. In den meisten Fällen lässt sich Chrom, Nickel und Kobalt leicht nachweisen, wo Olivin vorhanden oder vorhanden gewesen ist. Die Bedeutung des Olivins, des häufigsten von allen aus Schmelzfluss sich bildenden Mineralien, für unseren Erdkörper, ist aber eine sehr grosse, freilich ebenso wie die durch Herrn Zirkel mit vielem Glück in Aufnahme gebrachten mikroskopischen Schliffe der rein neptunischen Theorie nicht eben günstig.

Ich füge noch einige Bemerkungen hinzu, die Analyse der Kalkphosphate betreffend. Die natürlichen phosphorsauren Kalke, auch der Apatit, sind in den meisten Säuren auffallend leicht löslich. Ich bediene mich dazu stets der verdünnten Salpetersäure, Essigsäure löst gewöhnlich schwerer. Uebergiesst man gepulverten, oft nicht unbeträchtlich kohlensauren Kalk beigemengt enthaltenden, nassauischen Phosphorit mit Salpetersäure (1 Th. Säure von 1,2 spec. Gew. mit 3 Th. Wasser verdünnt), so löst sich der phosphorsaure Kalk schon in der Kälte in kürzester Zeit unter schwachem Brausen; erwärmt man, so tritt in der Regel stärkeres, oft sehr starkes Brausen ein. Es erhellt daraus, dass der Staffelit leichter in der verdünnten Salpetersäure löslich ist, als der

beigemengte kohlensaure Kalk (abgesehen von dem zur Constitution des Staffelits gehörigen Kalkcarbonat). Phosphorsaurer Kalk behält diese leichte Löslichkeit in Säüre auch nach heftigem Glühen. Behandelt man stark geglühten Phosphorit mit der verdünnten Salpetersäure eine Zeit lang, etwa eine halbe Stunde, in gelinder Wärme, so hat sich der phosphorsaure Kalk beinahe regelmässig vollständig aufgelöst, dagegen bleiben Kieselerde, Eisenoxyd und der grösste Theil der Thonerde ungelöst. In vielen Phosphoriten ist etwas phosphorsaure Thonerde enthalten (daher das Wavellitvorkommen), welche offenbar leichter in Salpetersäure sich auflöst, wie geglühte Thonerde. Eisenoxyd ist bei genügend vorhandenem Kalk gewiss nur ausnahmsweise im Phosphorit an Phosphorsäure gebunden, vielmehr als Brauneisenstein beigemischt und nach dem Glühen in verdünnter Salpetersäure beinahe unlöslich.

Bei solchem Verfahren wird die Chlorwasserstoffsäure vermieden, welche bei der Phosphorsäurebestimmung vermittelst Molybdänsäure wo möglich ganz ausgeschlossen werden sollte, da sie etwas lösend auf das phosphormolybdänsaure Ammon einwirkt; in der Auflösung befindliche Schwefelsäure ist dagegen unschädlich. Ich wende auch stets mindestens die 50fache Menge Molybdänsäure auf die muthmaassliche Phosphorsäure an, erhitze anfänglich zum Sieden, lasse dann mehrere Stunden in gelinder Wärme und noch einen halben Tag in der Kälte stehen, bevor die Filtration des Niederschlags vorgenommen wird. Die für solche Zwecke bereit gehaltene salpetersaure Molybdänsäureauflösung enthält 5 Grm. Molybdänsäure in 100 C.C.

Endlich thue ich noch der schönen Methode von Bunsen, um auf Phosphorsäure zu prüfen, Erwähnung. Sie besteht in der Bildung von Phosphorwasserstoff mit Hülfe von Natrium. Schmilzt man also eine Probe trocknes, am besten geglühtes, phosphorsauren Kalk enthaltendes Gesteinspulver im Glasröhrchen mit Natrium zusammen, so bildet sich Phosphorcalcium, welches schon beim Anhauchen Phosphorwasserstoff entwickelt. Enthielt die Probe Schwefel oder

Schwefelsäure, so wird auch Schwefelnatrium gebildet, die Schwefelprüfung auf Silber kann also gleichzeitig angestellt werden.

XXI.

Versuche zu Reduction des Niobium und Tantal.

Von

L. Marignac.

(Compt. rend. t. **66**, p. 180.)

Die Verbindung des Kalis mit Fluorniobium wird ohne Schwierigkeit durch Natrium in einem Tiegel von Schmiedeeisen reducirt. Das entstandene Product ist jedoch nicht das Niobium selbst, sondern eine Verbindung desselben mit Natrium, welche in der geschmolzenen Masse in Form eines schwarzen Pulvers zerstreut ist.

Bei Gegenwart von Wasser zersetzt sich diese Verbindung unter schwacher Wasserstoffentwickelung und unter Bildung eines Niobiumwasserstoffs, welcher bis 100 Wasserstoff enthält, entsprechend der Formel NbH. Die Verbindung ist immer mit einer gewissen Menge von Sauerstoffverbindungen des Niobiums verunreinigt, von denen ich sie nicht vollständig reinigen konnte; es lässt sich die grösste Menge derselben durch Behandeln mit Flusssäure entfernen; da aber das Product ebenfalls in grösserer Menge in dieser Säure löslich ist, nur unter beträchtlichen Verlusten.

Durch Oxydation vermehrt der Körper sein Gewicht nur um 37 bis 38 auf 100 Th., indem er sich in Niobsäure umwandelt, obwohl die Berechnung 41 auf 100 Th. erfordert. Dieses Resultat weicht bedeutend von dem ab, welches Rose erhielt, da er eine Verbindung mit Natrium reducirte, indem diese jedenfalls noch Sauerstoff enthielt. Sein Niobium nahm nur 21 bis 22 auf 100 durch Oxydation zu und war sein Product jedenfalls Niobiumoxydul, NbO, welches 21,8 auf 100 Sauerstoff aufnehmen muss.

Der Niobiumwasserstoff ist ein schwarzes, ausnehmend zartes Pulver, von 6—6,6 spec. Gew. Salzsäure greift es nicht

an, ebensowenig Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure, kochende concentrirte Schwefelsäure löst es auf, ebenso eine Lösung von doppeltschwefelsauren Alkalien, kochende Alkalien und vorzüglich Flusssäure, selbst wenn sie mit Wasser verdünnt ist. An der Luft erhitzt, geräth es ins Glühen und verbrennt zu Niobsäure.

Die Wasserstoffverbindung ist sehr beständig. Während einer Stunde im Wasserstoffstrom der Rothgluth ausgesetzt, enthielt es noch 1 Th. Wasserstoff auf 100 Th. Substanz. Die geringe Abnahme dieses Elements rührt vielleicht daher, dass es mir nicht gelungen ist, die letzten Spuren von Luft aus dem Apparat zu entfernen. Es war nicht geschmolzen und nur sein spec. Gew. hatte sich auf 7,37 erhöht.

Ich habe versucht die Verbindung von Fluorniobium mit Kali durch Magnesium zu reduciren, und führe den Versuch nur an, um der heftigen Detonation zu erwähnen, mit der er endigte.

Die Reduction mit Aluminium in einem Graphit- oder Kohlen-Tiegel giebt zur Bildung von Niob-Aluminium, $NbAl_3$, Veranlassung, welches man durch Auflösen der Aluminiumkugel, in dem es zerstreut ist, in Salzsäure rein erhält.

Diese Verbindung stellt ein krystallinisches Pulver von grauer Farbe dar; es hat einen ausgebildeten Metallglanz, wird jedoch leicht zu einem fast schwarzen Staub reducirt. Sein spec. Gew. ist 4,47—4,52.

Es hat fast dieselben Eigenschaften wie die vorhergehende Verbindung, wird jedoch durch Säuren leichter angegriffen, und wird bei längerem Kochen von concentrirter Salzsäure gelöst. Es ist hingegen weniger leicht verbrennbar und wird durch Rösten nur unvollständig oxydirt.

Die Oxydation dieser Verbindung durch eine Lösung von doppeltschwefelsaurem Kali, und seine Analyse, bieten einen Weg, um direct die Zusammensetzung der Niobsäure zu bestimmen. Indem ich von dem Gewicht der analysirten Substanz, das des Aluminiums, und einer sehr kleinen Menge von Silicium, bestimmt als Thonerde und Kieselsäure, abzog, habe ich in zwei Versuchen, auf 100 Th. Niobium 141,9 und 142,7 Niobsäure erhalten, Resultate, welche vollständig der Formel

entsprechen, welche ich der Niobsäure beigelegt habe, da die Rechnung 142,5 angiebt.

Da die Versuche von Berzelius und Rose über die Reduction des Fluortantalkalis, durch Natrium, ähnliche Resultate gegeben haben, wie meine mit der Niobverbindung angestellten, so habe ich dieselben nicht wiederholt. Ich habe jedoch die Reduction dieses Salzes mit Aluminium versucht und dieselbe der Niobverbindung entsprechend gefunden. Man erhält eine Verbindung von Tantal mit Aluminium, deren Zusammensetzung der Formel $TaAl_3$ entspricht.

Es ist ebenfalls ein krystallinisches metallisch glänzendes Pulver, von eisengrauer Farbe, das einen schwarzen Staub liefert und 7,02 spec. Gew. besitzt. Es wird kaum von Salzsäure angegriffen, löst sich leicht in Flusssäure und oxydirt sich kaum durch Rösten.

Das Hauptresultat dieser Versuche scheint mir darin zu bestehen, dass sie von neuem die schon oft ausgesprochene Analogie zwischen Niobium, Tantal und Silicium bestätigen. Der Wiederstand gegenüber den Säuren mit Ausnahme der Flusssäure, die Existenz und Beständigkeit des Niobiumwasserstoffs, und die Thatsache, dass die Verbindungen dieser Körper mit Aluminium sich leicht zu einem schwarzen nicht metallischen Staub reduciren lassen, scheinen darauf hinzudeuten, dass diese Elemente nicht zu den Metallen gehören. Es scheint mir, dass diese beiden Körper mit dem Silicium in eine Gruppe vereinigt werden müssen, dem sich dann das Zirkon und Titan anschliessen.

Ich will noch bemerken, dass die Art der Constitution der Hauptverbindungen dieser verschiedenen Elemente nicht dieselbe ist oder um mich eines jetzt gebräuchlichen Ausdrucks zu bedienen, dass sie nicht dieselbe Atomigkeit besitzen. Das Niobium und das Tantal sind fünfatomige Elemente, während die anderen Körper dieser Gruppe vieratomig sind.

Diese Betrachtung, verbunden mit anderen analogen Thatsachen, die ich hier nicht zu erwähnen brauche, lassen es für mich nicht wahrscheinlich erscheinen, dass man die Atomigkeit der Elemente, ausschliesslich zur Grundlage ihrer Ein-

theilung machen darf. Man ist hierdurch dahin gelangt, Körper nebeneinander zu stellen, welche in allen anderen Beziehungen die grössten Verschiedenheiten zeigen, und solche zu trennen, deren Analogien die grössten sind. Die Vereinigung des Silbers mit den Alkalimetallen scheint mir nicht gerechtfertigter zu sein, als es die Trennung des Niobiums von dem Silicium wäre.

Bezugnehmend auf obige Abhandlung bemerkt H. Sainte-Claire Deville, dass sie Aufklärung giebt, über die vielen fruchtlosen Versuche, welche von verschiedenen Chemikern und hauptsächlich von ihm selbst zur Darstellung von krystallisirtem Niobium gemacht sind.

Bei der Ausführung dieser Versuche hat er zwei sehr schöne und interessante Körper erhalten, mit deren Untersuchung er sich aus Mangel an Zeit nicht beschäftigen kann, und auf die er deshalb die Aufmerksamkeit der Chemiker lenkt.

1) Beim Erhitzen von niobsaurem Kali mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kali, in einem Graphittiegel, bei ungefähr 1200° C., erhält man eine geschmolzene salzige Masse, in welcher sich sehr schöne schwarze Würfel befinden, deren Kanten zu 90° gefunden wurden. Da sich die Würfel in Flusssäure nicht lösen, lassen sie sich auf diese Weise von der anhängenden Materie befreien. In diesem Zustand der Reinheit werden sie von Chlor angegriffen und liefern eine kleine Menge Niobsäure und ein Gemenge von Niobium, Chlorür und Oxychlorür, welches vielleicht mit dem kürzlich von Delafontaine entdeckten identisch ist.

Bei der Bereitung dieser Verbindung muss man Sorge tragen, die Graphittiegel mit einem Gemisch von Rutil und Kohle zu umgeben, welches den Stickstoff der Ofengase absorbirt.

2) Wenn man ohne diese Vorsicht erhitzt und die Temperatur so hoch wie möglich steigert, so wirkt die Masse des Graphittiegels reducirend auf das kohlensaure Kali und die Niobsäure und man erhält prismatische Krystalle von einer prachtvoll tief braunen Farbe, welche ohne Zweifel Kohlenstickstoff-Niobium sind, analog den Krystallen des Titans, von denen Wöhler eine so schöne Untersuchung gemacht hat.

XXII.

Ueber Oxysulfobenzid.

Nachstehende Resultate seiner Versuche haben Dr. L. Glutz zu der Annahme geführt, dass das Phenol nicht ein Oxydhydrat, sondern ein Oxykohlenwasserstoff sei, und zwar von der ihm schon vor langer Zeit von Kolbe und Lautemann zugetheilten Formel $\left(\begin{matrix}C_{12}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)H$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 52). Dazu bewog den Vf. besonders die Umwandlung, welche das Phenol in Oxysulfobenzid erfährt und des letzteren weitere Abkömmlinge.

Oxysulfobenzid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_2\\C_{12}H_5O_2\end{matrix}\right\}S_2O_4$, erhält man durch Erhitzen von 1 Aeq. Phenol mit 1½ Aeq. englischer Schwefelsäure auf 160°, Eintragen in viel Wasser und Waschen der abgesetzten Krystallmasse mit Wasser, schliesslich Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Lösen in Ammoniak und Wiederfällen durch Salzsäure, wodurch ein röthlicher Farbstoff entfernt wird.

Das Oxysulfobenzid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es in sternförmig gruppirten Nadeln. Es verträgt hohe Temperatur und sublimirt schwierig, zersetzt sich auf Platinblech schmelzend unter Abscheidung von viel Kohle. Es hat schwach saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien und deren Carbonaten leicht auf.

Die *Ammoniakverbindung*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NH_4)O_2\\C_{12}H_5O_2\end{matrix}\right\}S_2O_4$, bildet büschelförmige Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Die *Natronverbindung*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4NaO_2\\C_{12}H_5O_2\end{matrix}\right\}S_2O_4 + 2\dot{H}$, krystallisirt im Exsiccator in kurzen schönen Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Die Auflösungen beider Alkali-Verbindungen reagiren stark alkalisch und geben mit Metallsalzen Niederschläge, die jedoch keine constante und einfache Zusammensetzung

haben. Dass überhaupt mehr als 1 At. Wasserstoff vertretbar sei, lehren die folgenden Verbindungen.

Essigsaures Oxysulfobenzid, $(C_{12}H_4(C_4H_3O_2)O_2)_2S_2O_4$. Durch Erhitzen von Oxysulfobenzid mit überschüssigem Chloracetyl auf 130⁰ und Eingiessen der flüssigen Masse in Wasser, erhält man eine weisse flockige Masse, die mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, lange schöne Nadeln darstellt. Sie reagiren neutral, lösen sich wenig in heissem Wasser und werden durch kochende Natronlauge zersetzt.

Nitroxysulfobenzid, $(C_{12}H_4(NO_4)O_2)_2S_2O_4$, wird leicht erhalten durch Erwärmen des Oxysulfobenzids mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. Der Brei von gelblichen Krystallschuppen wird durch heisses Wasser von Pikrinsäure u. dgl. frei gewaschen. Gelblich weiss, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aus Alkohol schiesst es in rhombischen Tafeln an. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe sehr leicht, auch treibt es Kohlensäure aus. Es ist schärfer ausgesprochene Säure als seine Muttersubstanz und bildet lauter Salze mit 2 At. Metall, unter denen die der schweren Metalle mehr oder weniger schwerlöslich sind, die Alkali- und Erdsalze dagegen leicht löslich.

Die *Baryumverbindung*, $(C_{12}H_3(NO_4)BaO_2)_2S_2O_4$, scheidet sich in krystallinischen gelbrothen Krusten aus, die in Alkohol ganz unlöslich sind.

Die *Natriumverbindung*, $(C_{12}H_3(NO_4)NaO_2)_2S_2O_4$, ist sehr leicht in Wasser löslich und bildet rothe Krusten.

Die *Silberverbindung* fällt als orangefarbiger krystallinischer lichtbeständiger Niederschlag, der sich bis 90⁰ C. erhitzen lässt.

Das Zinksalz bildet kleine weisse Nadeln, das Kupfersalz einen grüngelben krystallinischen Niederschlag.

Jodwasserstoff-Amidomonoxysulfobenzid,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(H_2N) \\ C_{12}H_4(H_2NO_2) \end{matrix}\right\} S_2O_4 \cdot 2HJ,$$

entsteht bei Behandlung des Nitroxysulfobenzids mit Jodphosphor. Gereinigt stellt es lange weisse prismatische Krystalle dar, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei 90⁰

beständig, leicht am Licht sich verändernd. Natronlauge scheidet daraus die freie Base als weissen Niederschlag aus, welcher an der Luft schnell braun wird.

Die auffallende Thatsache, dass nur 1 At. Hydroxyl (nach obiger vom Vf. adoptirten Formel) der Reduction unterlegen hat, sucht der Vf. dadurch zu erklären, dass die beiden Atome NO_4 im Nitrokörper eine unsymmetrische Lagerung haben mögen, und dass Jodwasserstoff nur dann das Hydroxyl des Phenols zu reduciren scheint, wenn leichter reducirtere Atomgruppen neben ihm liegen. Daher werden Oxysulfobenzid, Phenol und Salicylsäure durch Jodphosphor nicht angegriffen; ist aber schon NO_4 eingetreten, dann wohl (vgl. Pikrammoniumjodid). Darum meint auch der Vf., dass die Constitution des Nitroxysulfobenzids und des daraus entstehenden Amidkörpers genauer so zu formuliren sei:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)_2O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\} S_2O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_3(H_2N)_2O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\} S_2O_4.$$

Das Oxysulfobenzid ist daher als ein Oxyaceton der Schwefelsäurereihe zu betrachten, d. h. ein Abkömmling der zweibasigen Schwefelsäure, deren beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch Oxyphenyl ersetzt sind: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(HO_2) \\ C_{12}H_4(HO_2) \end{matrix}\right\} S_2O_4$.
Das Hydroxyl prägt der Verbindung sauren Charakter auf. Die Versuche zeigen, dass neben dem Wasserstoff des Hydroxyls noch 1 At. Wasserstoff vorhanden ist, der durch Säurereste ersetzbar ist, und es hängt von der Natur der einwirkenden Substanzen ab, ob der letztere oder der erste eliminirt wird. Im einen Fall entstehen Salze und ätherartige Verbindungen, im andern Verbindungen von grösserer Beständigkeit, wie z. B. Salicylsäure, Oxysulfobenzid.

XXIII.

Abkömmlinge der Zimmtsäure.

Als Fortsetzung seiner früheren Mittheilungen (dies. Journ. **103**, 182) giebt Glaser die Resultate weiterer Versuche mit der Zimmtsäure, welche in der Darstellung einer

Anzahl Additionsproducte bestehen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 78).

1) *Phenylchlormilchsäure*, $\mathrm{C_9H_9ClO_3}$, ist das Additionsproduct der unterchlorigen und Zimmtsäure, welches nach der Gleichung

$$2\mathrm{C_9H_7NaO_2} + \mathrm{CNa_2O_3} + \mathrm{Cl_4} + \mathrm{H_2O} = 2\mathrm{C_9H_8ClNaO_3} + 2\mathrm{NaCl} + \mathrm{CO_2}$$

sich bildet. Man bereitet es durch Lösen von zimmtsaurem und kohlensaurem Natron und Einleiten von Chlor in die abgekühlte Lösung, indem man alle in Wechselwirkung tretenden Substanzen nach den Aequivalentverhältnissen obiger Gleichung abwägt. Durch überschüssige Salzsäure wird etwa unverändert gebliebene Zimmtsäure abgeschieden und nachher durch Schütteln mit Aether die neue Säure ausgezogen.

Die Phenylchlormilchsäure krystallisirt aus kochendem Wasser, worin sie sehr leicht sich löst, in sechsseitigen Blättchen von 70—80° Schmelzpunkt, und zwar mit $\mathrm{H_2O}$-Krystallwasser, welches sie im Exsiccator abgiebt; aus Chloroform scheidet sie sich in grossen vierseitigen Prismen von 104° Schmelzpunkt wasserfrei aus. Sie ist sehr unbeständig und zersetzt sich namentlich leicht mit Basen.

Das *Silbersalz*, $\mathrm{C_9H_8AgClO_3}$, das einzige rein darstellbare, bildet kleine leichte Prismen, die durch Licht und Wärme äusserst leicht zersetzbar sind.

2) *Phenylbrommilchsäure*, $\mathrm{C_9H_9BrO_3}$, entsteht neben einigen anderen Beiproducten, wenn Bromdämpfe auf eine Lösung von Zimmtsäure und kohlensaurem Natron einwirken. Besser ist es das Additionsproduct des Broms mit Zimmtsäure mit viel Wasser längere Zeit zu kochen, immerhin aber ist es kein bequemer Weg, die Säure rein darzustellen.

In ihren Eigenschaften ähnelt sie sehr der vorigen. Die aus Wasser krystallisirte wasserhaltige ($\mathrm{H_2O}$) Säure schmilzt bei 120—122°, die trockne bei 125°. Auch sie ist sehr leicht zersetzlich und liefert von Salzen nur das Silbersalz rein in Gestalt feiner glatter, am Licht schnell veränderlicher Nadeln.

3) *Phenylmilchsäure*, $\mathrm{C_9H_{10}O_3}$, stellt man aus einer der beiden vorigen Säuren durch Natriumamalgam dar, wobei in kalten und verdünnten Lösungen gearbeitet werden muss.

Sie ist in kochendem Wasser in allen Verhältnissen und in kaltem sehr leicht löslich. Sie bildet halbkugelige Aggregate spitzer Nadeln, die bei 93—94° schmelzen und bei 180° in Wasser und Zimmtsäure zerfallen, rasch und stärker erhitzt Styrol ausgeben, $Ͼ_9H_{10}Θ_3 = H_2Θ + Ͼ_8H_8 + ϾΘ_2$.

Das *Kalisalz*, $Ͼ_9H_9KΘ_3$, bildet zerfliessliche gelbliche Nadeln.

Das *Barytsalz*, $Ͼ_9H_9BaΘ_3$, deutlich krystallinische Warzen, leicht in Wasser löslich. Durch Erkalten einer heissen Lösung bildet sich ein wenig krystallinisches Pulver von $(Ͼ_9H_9BaΘ_3)_2 + 2H_2Θ$.

Das *Silbersalz*, $Ͼ_9H_9AgΘ_3$, fällt als weisser Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

Gegen die Wasserstoffsäuren verhalten sich die Phenylmilchsäure und ihre Substitutionsproducte ganz analog wie die Milchsäure, so dass die Gruppe $HΘ$ gegen das Halogen ausgewechselt wird. Dadurch entstehen mit grosser Leichtigkeit folgende Substitutionsproducte der Phenylpropionsäure.

4) *Phenylbichlorpropionsäure*, eine in kleinen Prismen sich abscheidende, in Wasser unlösliche, aber dadurch sehr leicht zersetzbare Säure, die aus der Lösung der Phenylchlormilchsäure in rauchender Salzsäure bei 40—50° entsteht.

5) *Phenylbibrompropionsäure*, $Ͼ_9H_8Br_2Θ_2$. Bildung analog der vorigen. Aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, blendend weisse Blättchen von 195° Schmelzpunkt.

6) *Phenylchlorbrompropionsäure*, $Ͼ_9H_8BrClΘ_2$, entsteht sowohl bei Einwirkung von HBr auf Phenylchlormilchsäure, wie von HCl auf Phenylbrommilchsäure. Die aus Benzol krystallisirte Säure hat die Gestalt rhombischer Blättchen und 178—180° Schmelzpunkt, wenn sie sublimirt war. Sie zersetzt sich mit Wasser.

7) *Phenylchlorpropionsäure*, $Ͼ_9H_9ClΘ_2$, durch Lösen der Phenylmilchsäure in rauchender Salzsäure bereitet und aus weingeistiger Lösung durch Wasser abgeschieden krystallisirt in weissen perlglänzenden Blättchen, die bei 126° schmelzen und höher erhitzt in HCl und $Ͼ_9H_8Θ_2$ zerfallen, eben so mit Basen leicht zersetzlich.

8) *Phenylbrompropionsäure*, $Ͼ_9H_9BrΘ_2$, leichte feine Blätt-

chen, die beim Erwärmen sich sehr leicht zersetzen. Daher ist sie durch Addition von HBr zu Zimmtsäure, wie Swarts und Erlenmeyer versuchten, nicht darstellbar.

9) *Phenyljodpropionsäure*, $C_9H_9JO_2$, kleine gelbliche gekrümmte Nadeln, noch unbeständiger wie die vorigen, zersetzt sich mit Kalitinctur in Jodkalium und Zimmtsäure, mit Kalilauge in viel Styrol.

10) *Phenyloxyacrylsäure* (Oxyzimmtsäure), $C_9H_8O_6$, entsteht beim Absättigen einer weingeistigen Phenylchlor- oder brommilchsäurelösung mit alkoholischer kalter Kalilösung. Der ausgeschiedene Niederschlag giebt an kochenden Weingeist das Kalisalz der neuen Säure ab. Ihre Entstehung ist so: $C_9H_9ClO_3 - HCl = C_9H_8O_3$.

Sie scheidet sich durch stärkere Säuren aus ihren Salzen als Oeltröpfchen oder bei 0° als feine glänzende Flittern aus, die überaus leicht unter Kohlensäureentwickelung sich zersetzen. Mit Wasser destillirt gehen aromatische Oeltropfen über. Mit HBr oder HCl wird sie verharzt.

Das *Kalisalz*, $C_9H_7KO_3$, schiesst aus heisser weingeistiger Lösung in perlglänzenden Blättchen an, sehr leicht in heissem Wasser löslich und bei langem Stehen darin sich in $\dot{K}\ddot{C}$ und einen farblosen harzartigen Körper zerlegend.

Das *Natronsalz*, $C_9H_7NaO_3$, büschelförmige Nadeln, weniger als das vorige Salz in Alkohol löslich.

Das *Ammonsalz* bildet kleine prismatische Krystalle.

Das *Barytsalz* krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln.

Das *Silbersalz*, $C_9H_7AgO_3$, ein weisses krystallinisches Pulver, durch Wärme, Luft und in Wasser leicht zersetzbar.

Der *Aethyläther* siedet bei 279,5° (corr.), aber nicht ohne Zersetzung. Oelige angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit.

In theoretischer Beziehung zieht der Vf. aus seinen Versuchen den Schluss, dass man im Molekül der Zimmtsäure freie Affinitäten (entgegen Erlenmeyer's Ansicht) annehmen müsse, weil sich namentlich dadurch die Identität der aus der Phenylchlormilchsäure und Phenylbrommilchsäure entstehenden Phenylchlorbrompropionsäure erklären lasse:

Zimmtsäure	$C_6H_5 . CH_2 . C = CO_2H$,
Phenylchlormilchsäure . . .	$C_6H_5 . CH_2 . CHO . Cl . CO_2H$,
Phenylchlorbrompropionsäure	$C_6H_5 . CH_2 . CBr . Cl . CO_2H$.

Ebenso ist die Phenylmilchsäure dieselbe, mag sie aus der Phenylchlor- oder Phenylbrommilchsäure durch Rücksubstitution entstanden sein.

XXIV.

Ueber die Zimmtsäure und die ihr isomere Atropasäure.

Um die Entscheidung über die Constitution dieser beiden Säuren, die sich in gewissen Reactionen so sehr gleichen, zu treffen, hat K. Kraut eine Reihe Versuche unternommen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 107 u. **148**, 242).

Zu diesem Zweck wiederholte der Vf. zunächst die Versuche Harnitz-Harnitzky's und Bertagnini's über die künstliche Bildung der Zimmtsäure. Das Verfahren des ersteren (dies. Journ. **85**, 385), mit 50 Grm. Chloraceton wiederholt, lieferte keine Spur Zimmtsäure, sondern nur Benzoësäure, die mit etwas einer Aldehydverbindung verunreinigt war und darum Chromsäure reducirte. Ausserdem überzeugte sich der Vf., dass Chloraceton solche erwartete Umsetzung nicht bewerkstelligt, dadurch, dass er dasselbe auf Silberacetat wirken liess und dabei keine Crotonsäure, sondern nur Essigsäure erhielt. — Bertagnini's Methode mit Chromacetyl und Bittermandelöl lieferte dagegen veritable Zimmtsäure.

Ferner prüfte der Vf. das Verhalten der Zimmtsäure gegen Kalibichromat und Schwefelsäure in verdünnter Lösung und erfuhr, dass sie dabei nach der Gleichung zerfällt:

$$C_{18}H_8O_4 + 8O = 2C_2O_4 + C_{14}H_6O_2 + 2HO.$$

Und zwar gilt dies für die natürliche wie für Bertagnini's synthetische Säure.

Endlich zerlegte der Vf. die Zimmtsäure nach Chiozza mittelst schmelzenden Kalis und bestätigte, dass sie dadurch in Benzoësäure und Essigsäure zerfällt.

In gleicher Weise operirte er nun mit der Atropasäure und gelangte zu folgenden Ergebnissen:

1) Mit einer 8procentigen Lösung von Kalibichromat und Schwefelsäure gekocht, zerfiel sie in *Kohlensäure* und *Benzoësäure*.

2) Mit Kalihydrat geschmolzen (2 Grm. Säure auf 40 Grm. $\dot{K}\dot{H}$), bis ein brennbares Gas sich zu entwickeln begann, und das Product mit Schwefelsäure destillirt, erhält man *Ameisensäure* und eine feste Säure, deren Kalksalz in langen Nadeln ganz ähnlich dem benzoësauren Kalk krystallisirte und die Zusammensetzung $C_{16}H_7CaO_4 + 3\dot{H}$ besass. Die daraus abgeschiedene Säure hatte den Schmelzpunkt 76—76,4° und erwies sich als *α-Toluylsäure*.

3) Mit rauchender Salzsäure auf 137° erhitzt gab die Atropasäure eine chlorhaltige Säure, die in Aether aufgenommen und gereinigt, mit kohlensaurem Kali gekocht in Chlorkalium und eine neue Säure zerfiel. Letztere wurde aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren abgeschieden, war in Aether und Benzol völlig löslich und verwandelte sich bei langem Kochen mit Wasser in krystallinische Isatropasäure.

4) Durch Behandlung mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung geht Atropasäure in eine von der Homotoluylsäure verschiedene Säure über, welche der Vf. als Blastophenylpropionsäure bezeichnet. Sie unterscheidet sich von der Stichophenylpropionsäure durch Unkrystallisirbarkeit. Ihr Kalksalz ist sehr leicht löslich, ihr Silbersalz, $\Theta_9H_9Ag\Theta_2$, krystallisirt in Schuppen.

Aus dem Bisherigen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen für die Constitution der genannten Säuren:

In der Atropasäure muss das Radical Θ_6H_5 enthalten sein und der Kohlensäurerest $H\Theta . \Theta\Theta$, da sie einbasig ist. In welcher Weise diese beiden Gruppen mit dem Rest Θ_2H_2 verknüpft sind und wie dadurch eine Verschiedenheit von der Zimmtsäure resultirt, discutirt der Vf. eingehend. Das Ergebniss der Erörterung ist, dass die Zimmtsäure, Atropasäure und Isatropasäure folgende Structur besitzen:

$CH_2(C_6H_5)$	CH	CH_2
$\vert$	$\vert$	$\Vert$
C	$CH(C_6H_5)$	$C(C_6H_5)$
$\vert$	$\vert$	$\vert$
CO_2H	CO_2H	CO_2H
Zimmtsäure	Atropasäure	Isatropasäure

Ueber die Isatropasäure giebt der Vf. noch folgende Notizen: Sie bildet mikroskopische Prismen des 2 + 1-gliedrigen Systems, wird durch Chromsäure nicht angegriffen, ebensowenig durch Natriumamalgam verändert und geht nur schwer eine additionelle Verbindung mit Brom ein.

XXV.

Neue Synthese aromatischer Säuren.

L. Carius hat auf einem ungewöhnlichen Wege die Bildung der Phtalsäure und Benzoësäure bewerkstelligt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 50), nämlich durch Oxydation des Benzols.

In der Absicht, die von ihm und Andern schon beobachtete Säure, $C_6H_4O_2$, genauer zu studiren, suchte er sie durch Oxydation des Benzols — bekanntlich eine schwierige Aufgabe — zu gewinnen und gelangte dabei zur Einsicht der Verhältnisse, unter denen das Benzol einer einfachen Oxydation leicht fähig ist, ohne dass die Producte weiter zerstört werden.

Das Verfahren ist folgendes: es werden gleiche Theile Benzol und sehr fein geriebener Braunstein in das 3fache ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem $^1/_5$ Gewicht Wassers verdünnt ist, eingetragen und sofort durch Schütteln in eine Emulsion verwandelt. Ein Theil des Benzols löst sich und sogleich beginnt die Reaction, welche durch Einstellen der Kolben in Wasser von 15—20^0 gemässigt wird. Nach einigen Tagen, während welcher man öfters umgeschüttelt hat, wird die braune Lösung im Wasserbad destillirt, um das unzersetzte Benzol zu entfernen, und der Rückstand mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt heiss filtrirt.

Die Producte der Einwirkung sind Ameisensäure, Ben-

zoësäure, Phtalsäure, ein aldehydähnlicher Körper, eine humusähnliche Substanz und eine kohlenstoffreiche leicht lösliche Säure.

Die Ameisensäure wird zum grössten Theil in Kohlensäure verwandelt, zum Theil dient sie zur Bildung der Benzoësäure und Phtalsäure. Sie erscheint als das einzige einfache Oxydationsproduct des Benzols, etwa nach der Gleichung $ЄH_6 + 3H_2Θ + Θ_9 = 6ЄH_2Θ_2$, denn die gesuchte Säure, $Є_6H_4Θ_2$, liess sich nirgends antreffen. Man constatirte die Anwesenheit der Ameisensäure durch Gestalt und Analyse ihres Barytsalzes.

Die Benzoësäure fand sich zu einem geringen Antheil im Destillat, zum grösseren Theil in dem Rückstand und wurde sammt der Phtalsäure aus letzterem durch Aether ausgeschüttelt. Durch Schütteln des Aethers mit Barytwasser und Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol wurde der phtalsaure Baryt gefällt und im Filtrat die Benzoësäure festgestellt. Sie hatte alle Eigenschaften der gewöhnlichen Benzoësäure, wie durch Untersuchung ihrer Krystallform, Löslichkeit, des Schmelzpunkts und Siedepunkts und durch Analyse ihrer selbst, wie ihres Baryt- und Silbersalzes sich ergab. Die Bildung der Benzoësäure auf diesem Wege frappirte den Vf. so, dass er sie auf Rechnung etwa beigemengten Toluols setzen zu müssen glaubte. Indessen hat er auf die umständlichste und rigoroseste Weise das zu den Versuchen dienende Benzol gereinigt und stets dasselbe Resultat erhalten. Bei dieser Gelegenheit gewann er krystallisirtes Benzol in spitzen rhombischen Pyramiden von 6 Mm. Durchmesser und 50 Mm. Länge.

Da nun durch Sonderversuche nachgewiesen wurde, dass das Benzol durch die obige Behandlung nicht in polymere Kohlenwasserstoffe verwandelt wird, deren Oxydationsproduct die Benzoësäure sein könnte, so bieten sich für die Erklärung zur Bildung der letzteren nur drei Muthmaassungen dar:

1) Die Ameisensäure könnte in Wasser und Kohlenoxyd zerfallen, letzteres sich zum Benzol addiren und der so entstandene Benzaldehyd oxydirt werden. In dem Aether, der zum Ausziehen der Benzoësäure diente, fand sich in der That

ein wenig eines farblosen syrupsdicken Körpers, der alle Eigenschaften eines Aldehyds besass und an der Luft in eine krystallinische, aber von der Benzoësäure verschiedene Säure überging. Indess gaben auch die experimentellen Prüfungen dieser Muthmaassung einen negirenden Bescheid. Denn bei der Behandlung von Benzol mit ameisensaurem Natron und Schwefelsäure in angegebener Verdünnung entstand nichts als Kohlenoxyd und Benzolschwefelsäure.

2) Die entstandene Kohlensäure könnte direct mit Benzol zusammentreten. Auch hierauf gab der Versuch eine verneinende Antwort.

3) Ameisensäure und Benzol verlieren durch Oxydation je 1 At. H und an dessen Stelle im Benzol tritt $\mathrm{CH\Theta_2}$ ein $=\mathrm{C_6H_5.C\Theta.H\Theta}$. Diese Annahme scheint durch den Versuch gerechtfertigt. Wenn man nämlich in ein Gemenge von ameisensaurem Natron, Benzol und verdünnte ($^1/_5$) Schwefelsäure in gelinder Wärme wenig Braunstein (nur zur Oxydation der Ameisensäure ausreichend) einträgt, so bildet sich viel Benzoësäure. Dagegen schlägt der Versuch fehl, wenn man Ameisensäure und Benzol mit verdünnten Oxydationsmischungen behandelt.

Die *Phtalsäure*, welche sich bei dem erwähnten Oxydationsprocess ebenfalls in nicht zu geringer Menge bildet, erfordert zu ihrer Reindarstellung und Verificirung ein umständliches Verfahren, weil sie in der ätherischen Lösung (s. oben) nicht nur von der Benzoësäure, sondern auch von einer andern leicht löslichen Säure zu trennen ist. Dies geschieht durch Darstellung der Barytsalze, von denen das phtalsaure und das der andern Säure in Alkohol unlöslich sind. Die Scheidung der beiden letztern von einander beruht wieder darauf, dass der phtalsaure Baryt in heissem Wasser löslich, das andere Barytsalz unlöslich ist. Schliesslich wird, nachdem die noch anhängende Benzoësäure durch Krystallisation abgeschieden, die Phtalsäure destillirt. Ihre Eigenschaften sind folgende: grosse monoklinische Prismen, bei 110° getrocknet von 175—180° Schmelzpunkt, bei 120° beginnt sie zu verdampfen, bei 230° wird sie zu Anhydrid, welches bei 127—128° schmilzt und bei etwa 275° siedet.

Dieselben Eigenschaften besitzt auch die vom Vf. aus Naphtalin dargestellte Phtalsäure. Die Löslichkeit beider verhielt sich so: 100 Th. Wasser lösen bei 11,5° C. 0,77 Th. der erstern, und bei 12,4° 0,86 Th. der aus Naphtalin bereiteten. Die Zusammensetzung der aus Benzol dargestellten Phtalsäure war $ЄЄ_8H_6Θ_4$. Von ihren Salzen hat der Vf. die der Ba, Ca, Cu, Pb und Ag dargestellt und theilt darüber Folgendes mit:

Das *Barytsalz* ist für die Phtalsäure das beste Erkennungsmittel, wenn man es rein und nicht als Gemenge von neutralem und saurem Salz vor sich hat. Am sichersten erhält man das neutrale Salz durch Eingiessen einer concentrirten heissen Lösung der Säure in heisses *überschüssiges* Barytwasser und sofortiges Abwaschen mit kaltem kohlensäurefreien Wasser. Es löst sich sehr wenig und langsam in kaltem Wasser und besteht aus $Є_8H_4BaΘ_4$. Wenn man bei der Darstellung umgekehrt verfährt, so erhält man stets Gemenge von saurem mit neutralem Salz. Schöner als das neutrale Salz, welches nur mikroskopische Blättchen bildet, ist die Verbindung mit $BaΘ$, welche in glänzenden monoklinischen Prismen krystallisirt, sich leichter in Wasser löst und aus $Є_{24}H_{10}Ba_4Θ_{13}$ besteht. Der Barytgehalt (52 p.C.) stimmt nahe mit dem des Salzes $Є_6H_2BaΘ_3$, und daher war früher der Vf. zu der irrthümlichen Ansicht verleitet, er habe es mit der Säure $Є_6H_4Θ_3$ zu thun.

Das *Bleisalz* der Phtalsäure, mittelst der Säure oder deren Ammoniaksalz aus Bleizucker gefällt, ist mikroskopisch krystallinisch und besteht bei 110° aus $Є_8H_4PbΘ_4$. Aus ammoniakalischer Lösung fällt ein basisches Bleisalz.

Das *Silbersalz* besteht bei 80° getrocknet aus $Є_8H_4Ag_2Θ_4$, auch bei Anwendung von Ammoniak krystallisirt dasselbe Salz.

Die oben erwähnte *leichtlösliche Säure*, deren unlösliches Barytsalz sie von der Phtalsäure trennen liess, bildet abgeschieden und verdampft eine farblose völlig amorphe Masse, und ebenso ihre Salze. Inzwischen sind einige der letzteren ziemlich gut charakterisirt und deshalb vom Vf. untersucht. Nur die Salze der Alkalien sind im Wasser löslich. Säure

wie Salze zerlegen sich erst bei ziemlich hoher Temperatur unter Entwicklung aromatischer Dämpfe. Das Barytsalz bestand aus $\text{Є}_{16}H_{14}Ba_3\Theta_{14}$, und das Bleisalz aus $\text{Є}_{16}H_{14}Pb_3\Theta_{14}$. Man könnte für die Säure die Formel, $\text{Є}_8H_{10}\Theta_7$, annehmen.

Die *humusartige Substanz*, ein constanter Begleiter der Oxydationsproducte des Benzols, löst sich leicht in Natron oder Ammoniak und ist daraus durch Säuren fällbar. Glänzend schwarz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, hat sie viel Aehnlichkeit mit Gallhuminsäure, auch der Gehalt an Base in manchen ihrer Salze stimmt damit überein, es ist aber schwerlich diese Identität festzustellen, da es überdies fraglich ist, ob überhaupt die Gallhuminsäure eine einfache chemische Verbindung ist.

Schliesslich suchte der Vf. den Vorgang aufzuhellen, dem die Phtalsäure ihre Entstehung verdankt. Auf Grund ihres Verhaltens gegen Kalk in der Hitze (und gegen Kalkhydrat), betrachtete sie Kolbe als Dicarbonsäure des Benzols, $\text{Є}_6H_4.(\text{Є}\Theta)_2H_2.\Theta_2$; ähnliches nahm man für die ihr isomere Terephtalsäure an, nachdem das Xylol als Dimethylbenzol synthetisch erkannt war. Aber noch ist keine von beiden synthetisch darzustellen versucht worden. Der Vf. unternahm dies auf Grund der oben erwähnten Resultate, wonach aus dem Benzol Benzoësäure gebildet wurde. Es war sehr wahrscheinlich, dass die bei der Oxydation des Benzols gleichzeitig entstehende Phtalsäure als eine Fortsetzung der Reaction auf die Benzoësäure auftrat, d. h. $\text{Є}_6H_6 + (\text{Є}H_2\Theta_2)_2 + \Theta_2 = \text{Є}_6H_4.(\text{Є}\Theta.H\Theta)_2 + 2H_2\Theta$, oder aber, dass die Phtalsäure erst aus der Benzoësäure sich bildete: $\text{Є}_6H_5.\text{Є}\Theta.H\Theta + \text{Є}H_2\Theta_2 + \Theta = \text{Є}_6H_4.(\text{Є}\Theta.H\Theta)_2 + H_2\Theta$.

Die *Synthese der Phtalsäure* gelang, als Benzoësäure (50 Th.) mit Schwefelsäure (600 Th. $\dot{H}\ddot{S}$ + 200 Th. $\dot{H}$) und Braunstein (100 Th.) im Wasserbad erwärmt wurde. Der Braunstein wird allmählich zugesetzt und wenn er zersetzt ist, zieht man aus der mit Wasser verdünnten und filtrirten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether die Phtalsäure aus und verfährt behufs ihrer Reinigung wie oben.

Umgekehrt versuchte der Vf. auch die Phtalsäure zu Benzoësäure zu reduciren, indem er sie mit Jodwasserstoff-

säure behandelte. In der That stellte sich bei 150° die Reduction ein und es bildeten sich Benzoësäure, Jod und Kohlensäure, letztere augenscheinlich durch die Einwirkung des Jods auf die abgespaltene Ameisensäure: $C_6H_4(CO.HO)_2 + 2HJ = C_6H_5.CO.HO + J + CH_2O_2$. Die Jodwasserstoffsäure darf aber nicht zu concentrirt sein, sonst entsteht ein Kohlenwasserstoff, der alle Eigenschaften des Benzols besitzt.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich der Zusammenhang des Benzols mit den Dicarbonsäuren und dieser unter einander. Eine Säure, $C_6H_4O_2$ (Benzensäure), giebt es als Oxydationsproduct des Benzols nicht.

Den schematischen Zusammenhang versinnlicht der Vf. in dieser Weise:

$$\underbrace{\overset{H_2}{C_2}\quad\overset{H_2}{C_2}\quad\overset{H_2}{C_2}}_{\text{Benzol}}\qquad\qquad\underbrace{\overset{(COHO)_2}{C_2}\quad\overset{H_2}{C_2}\quad\overset{H_2}{C_2}}_{\text{Terephtalsäure}}$$

$$\underbrace{\overset{(COHO)H}{C_2}\quad\overset{(COHO)H}{C_2}\quad\overset{H_2}{C_2}}_{\text{Phtalsäure}}$$

In gleicher Richtung untersucht der Vf. jetzt die Oxydationsproducte des Chlorbenzols.

XXVI.

Isomerien der aromatischen Säuren.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen (dies. Journ. **102**, 346) geben Hübner und R. Biedermann weitere darauf bezügliche Resultate ihrer Untersuchungen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 257).

Parachloramidobenzoësäure (Chloramidodracylsäure), wurde aus der Parachlornitrobenzoësäure mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt:

$$C_7H_4Cl(NO_2)O_2 + 6Sn + 6HCl = C_7H_3Cl(NH_2)O_2 + 2H_2O + 6SnCl.$$

Nach Ausfällung des Zinns durch kohlensaures Natron verdampfte man das Filtrat, säuerte mit Essig an und fällte

durch essigsaures Kupfer das grüne krystallinische Kupfersalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Dieses wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft. Die mehrmals aus Wasser umkrystallisirte Säure bildet farblose Nadeln, $\text{Є}_6H_3Cl(NH_2)\text{ЄΘ}.\text{Θ}H$, die in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Schmelzpunkt 212°.

Das *Barytsalz* kann leicht in farblosen Krystallen erhalten werden und ist sehr löslich.

Das *Bleisalz* krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, $\text{Є}_7H_3Cl(NH_2)Pb\text{Θ}_2$.

Amidobenzoësäure, $\text{Є}_6H_4(NH_2)\text{ЄΘΘ}H$, durch Zersetzen der vorigen Säure mit Natriumamalgam, Ausfällen der mit Essig angesäuerten Lösung durch Kupferacetat, Zerlegung des Kupfersalzes durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen scheidet sich die Amidosäure in kleinen Nadeln, zu Warzen gruppirt, aus. Sie ist völlig identisch mit der gewöhnlichen Benzamidsäure und verschieden von der durch Beilstein, Wilbrand und Fischer dargestellten isomeren Säure (dies. Journ. 92, 343). Es wurden zur Verificirung bereitet ihr Barytsalz, aus Aether-Alkohol in Nadelgruppen $(\text{Є}_7H_4(NH_2)\text{Θ}_2)_2Ba + 4H_2\text{Θ}$ anschiessend, das Kupfersalz als schwer lösliches grünes Pulver, das Bleisalz in kleinen gelblichen Nadeln $Pb(\text{Є}_7H_4(NH_2)\text{Θ}_2)_2$, die schwefelsaure Verbindung

$$(\text{Є}_7H_5(NH_2)\text{Θ}_2)_2SH_2\text{Θ}_4 + H_2\text{Θ}$$

in atlasglänzenden Nadeln von 225 resp. 230° Schmelzpunkt.

Chloramidosalylsäure, $\text{Є}_7H_3Cl(NH_2)\text{Θ}.H\text{Θ}$. Die zur Bereitung erforderliche Chlorsalylsäure wurde aus reiner Salicylsäure mittelst Phosphorchlorid und die Chloramidosalylsäure wie die Parachlornitrobenzoësäure dargestellt. Wegen der zu grossen Löslichkeit der Säure stellt man am besten zuerst das schwerlösliche Kupfersalz und daraus das Bleisalz und aus diesem durch Schwefelsäure die freie Säure dar. Aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt bildet sie farblose kleine Nadeln von 212° Schmelzpunkt und scheint mit der Parachloramidobenzoësäure identisch zu sein.

Wandelt man die Chloramidosalylsäure durch Natriumamalgam ganz auf die oben angeführte Weise in die *Amid-*

säure um, so erhält man diese aus Alkohol in harten Warzen von 172—174° Schmelzpunkt und den Eigenschaften der gewöhnlichen Benzamidsäure. Zum Beweis dafür wurden das Kupfer- und Barytsalz und das Sulfat analysirt.

Endlich wurde Vergleichs halber noch die *gewöhnliche Benzamidsäure* aus Nitrobenzoësäure durch Zinn und Salzsäure dargestellt, um gewisse Angaben zu controliren. Man erhielt röthliche, leicht durch Umkrystallisiren zu entfärbende Warzen von 172—174° Schmelzpunkt, die zu farblosen Nadeln sublimirten.

Das Barytsalz hatte die beschriebenen Eigenschaften und Wassergehalt.

Das Kalksalz wurde in grossen Tafeln und breiten Nadeln erhalten $(\text{C}_7\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$. Es krystallisirt schwer, am besten aus Alkohol und Aether. Gewöhnlich wird nur das wasserfreie in feinen weissen Nadeln beschrieben.

Das *Bleisalz* ist noch nicht bekannt. Es krystallisirt in kleinen Nadeln oder grossen Blättern wasserfrei.

Die schwefelsaure Benzamidsäure hatte die oben angegebene Formel und Schmelzpunkte.

Die Schlussfolgerung ist also:

dass die drei Amidobenzoësäuren aus der Nitrobenzoësäure, Parachlornitrobenzoësäure und Chlornitrosalylsäure keine Unterschiede zeigen.

XXVII.

Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen (dies. Journ. **104**, 51), theilen jetzt Linnemann und Siersch neue Versuche über Bildung der Alkohole mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 249, 261).

Linnemann gewann den *Aethylalkohol aus wasserfreier Essigsäure* in folgender Art: es wurde zu fein gepulvertem, wo möglich völlig trocknem Natrium- (4procentig) Amalgam (250 Grm.) das Anhydrid (15 Grm.) unter fleissigem Durcharbeiten der Masse successiv hinzugegossen und wenn bei

weiterem Schütteln keine Erhitzung mehr eintritt, der staubig trockne Kolbeninhalt mit Schnee durchgeschüttelt. Wenn die Masse zerflossen ist fügt man noch Wasser, etwas frisches Amalgam hinzu, lässt eine Zeitlang stehen und filtrirt eine ölige Substanz durch nasses Filter ab.

Das Filtrat, mit Pottasche gesättigt, wird destillirt, und das Destillat sechsmal im Wasserbade fractionirt. Der hierbei gewonnene Aethylalkohol nochmals mit geglühter Pottasche entwässert und rectificirt, hatte folgende Eigenschaften: farblos, beweglich, fast geruchlos, nur wenig weingeistig riechend, spec. Gew. bei + 19° C. 0,8086 (verglichen mit Wasser von + 19° C.). Siedepunkt corrig. 760 Mm. = 78,09° C. Zusammensetzung 52,01 p.C. Kohlenstoff, 13,20 p.C. Wasserstoff.

Das aus diesem Alkohol mit Jod und Phosphor bereitete Jodür hatte bei + 19° C. spec. Gew. = 1,9265 und corrig. Siedepunkt für 760 Mm. = 72,27 C.

Die Ausbeute aus 400 Grm. Anhydrid von Alkohol betrug 15 Grm. Nebenbei bildeten sich sehr viel essigsaures Natron und ein in Wasser schwer lösliches Oel von gewürzigem Geruch. Die Entstehung des Aethylalkohol durchläuft die 3 Phasen:

$$C_4H_6O_3 - O = C_4H_6O_2;\ C_4H_6O_2 + H_2 = 2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\ H\end{matrix}\right);$$

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\ H\end{matrix}\right) + 2H_2 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\} O\right).$$

Zur Synthese des *normalen primären Gährungspropylalkohols* schlug Linnemann folgenden Weg ein: aus 30 Kilo fuselfreien 95procentigen Weingeists wurde in näher beschriebener Art portionsweise Aetherschwefelsäure, deren Kalksalz und daraus das Kalisalz dargestellt. Ausbeute 20 Kilo trocknes Kalisalz. Diese wurden mit ebensoviel fein gepulvertem Cyankalium (nach Liebig bereitet) innigst gemengt und in Portionen von 1 1/2 Kilo der trocknen Destillation unterworfen. Das aus dem Destillat unter 110° C. aufgefangene Gemenge von Propionitril, Cyanäthyl und Alkohol wurde mit verdünnter Salzsäure (zur Zerstörung des Cyanäthyls) destillirt und das Destillat mit concentrirter Pott-

aschenlösung vermischt. Hierbei erhob sich das Propionitril an die Oberfläche und wurde abgehoben, erst mit fein gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt, dann davon abgegossen, mit wenig Wasser geschüttelt und schliesslich mit festem trocknen kohlensauren Kali entwässert. Das Propionitril ging bei 96—97° C. über, roch angenehm ätherisch und betrug 2650 Grm.

Dasselbe wurde durch Einwirkung eines gleichen Gewichts englischer Schwefelsäure, mit $^3/_7$ Gewichtstheilen Wasser verdünnt, in kleinen Portionen und erst nach völliger Abkühlung successiv zugemischt, derartig zersetzt, dass man das 12 Stunden gestandene Gemisch 6 Stunden im Wasserbade mit aufrechtstehendem Kühler erhitzte. Der Rückstand im Kolben bestand aus zwei Schichten, deren untere bald erstarrte. Beide wurden, jede für sich, die untere mit Wasser destillirt und so die gebildete Propionsäure und das unzersetzte Propionitril vom Ammoniaksulfit und der Schwefelsäure getrennt. Das bei Sättigung des Destillats mit Natron oben aufschwimmende Propionitril wurde erneuerter Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen und später derselbe Process noch ein drittes Mal wiederholt, ehe es so ziemlich umgesetzt war.

Die alkalische Propionsäurelösung, so lange gekocht, bis sie kein Ammoniak mehr entwickelte und dann mit Salzsäure gerade neutralisirt und eingedampft, gab so leicht Krystalle wie essigsaure Natronlösung, und da man gewöhnlich behauptet, das aus Propionitril bereitete propionsaure Natron enthalte essigsaures Natron und letzteres könne durch Krystallisation von dem propionsauren Natron geschieden werden, so krystallisirte der Vf. den ersten Anschuss, von Mutterlauge befreit, aus Wasser um und erhielt wieder einen reichlichen Anschuss, der in Silbersalz verwandelt, sich als reines propionsaures Salz auswies. Die Propionsäure, so bereitet wie oben angegeben, ist also rein von Essigsäure und ihr Natronsalz krystallisirt ziemlich leicht.

Die 3 Kilo erhaltenes propionsaures Natron (trocken) wurden zum Theil in Versuchen verloren, die das Anhydrid durch Einwirkung von Phosphorchlorür oder Phosphorchlorid

oder Oxychlorid liefern sollten. Nur eine unbedeutende Kleinigkeit reines Anhydrid wäre mit grossen Opfern so zu gewinnen gewesen. Der Vf. gelangte vielmehr zu dem gewünschten Ziele durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf geschmolzenes propionsaures Natron; er erhielt aus 2000 Grm. des letzteren 970 Grm. Flüssigkeit, welche 350 Grm. reines Anhydrid (von 164—166° Siedepunkt), 400 Grm. von 160—164° Siedepunkt, 150 Grm. von 150—160° Siedepunkt und 70 Grm. von unter 150° C. Siedepunkt lieferte.

Das Chlorpropionyl wurde aus Propionsäurehydrat durch Phosphorchlorür dargestellt und das erstere aus trocknem propionsauren Natron durch trocknes Salzsäuregas abgeschieden und nachher durch einen trocknen Luftstrom vom gelösten Chlorwasserstoffgas befreit. Die rectificirte Säure hatte bei + 18° C. ein spec. Gew. = 0,992 und corrig. Siedepunkt = 140,5° C. bei 760 Mm. Die Einwirkung des Phosphorchlorürs geht im Wasserbad ruhig von Statten, aber das entweichende Salzsäuregas reisst viel Chlorpropionyl mit fort und da ausserdem das destillirte Chlorpropionyl durchaus frei von Salzsäuregas sein muss und demnach mit einem trocknen Luftstrom behandelt werden muss, so ist es rathsam, diese Gasströme durch Natronlauge zu leiten und so wenigstens den verflüchtigten Theil Propionsäure wieder zu gewinnen.

Die *Umwandlung des Propionsäureanhydrids in den Propylalkohol* geschah auf dieselbe Art, wie oben für die Essigsäure angegeben ist. Das Nebenproduct an einem unlöslichen Oel war hier viel reichlicher. Der aus dem Destillat unter 110° abgeschiedene, mit kohlensaurem Kali und etwas Natrium entwässerte Alkohol, im Betrag 16 Grm., war nach dem Vf. noch nicht ganz rein, denn sein Siedepunkt lag zwischen 87 und 94° C. Er war farblos, roch äusserst schwach weingeistig, brannte mit leuchtender Flamme und löste sich in allen Verhältnissen in Wasser. Der Vf. hat zunächst nur seine Verschiedenheit vom Isopropylalkohol festgestellt, indem er das Jodür, Bromür und die Säure daraus darstellte.

Das *Propyljodür*, C_3H_7J, mittelst Phosphor und Jods bereitet, und über wasserfreier Phosphorsäure entwässert, war

farblos, leicht beweglich, unlöslich in Wasser, roch wie Jodäthyl und hatte bei + 21° C. das spec. Gew. = 1,7012 und corrig. Siedepunkt unter 760 Mm. B. = 102,5° C.

Das *Propylbromür*, mittelst rauchender Bromwasserstoffsäure gewonnen, hatte 68—72° C. Siedepunkt, im Wasser war es unlöslich und sank darin unter.

Die mittelst Kalibichromat und Schwefelsäure bewirkte Oxydation zu Propionsäure ging ohne Kohlensäureentwicklung vor sich und giebt entscheidenden Beleg für den Alkohol als einen primären.

Es steht also nun fest, dass vom Aethylalkohol aus die Synthese der beiden theoretisch möglichen Tritylalkohole ausführbar ist, denn aus dem Propionitril durch die Aminbase hindurch erhält man den secundären Propylalkohol und aus dem Propionsäureanhydrid, wie oben gezeigt worden, den primären. Die Frage ist nun, erhält man aus den beiden Buttersäuren, die aus den Propylalkoholen darstellbar sind, sämmtliche 4 theoretisch mögliche Tetrylalkohole?

Einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage hat

Siersch gegeben in den Versuchen zur Umwandlung des Isopropylalkohols in Butylalkohol, bei welchen er ebenso verfuhr wie früher in der Umwandlung des Aethylalkohols (dies. Journ. **104**, 54).

Es wurden bei 89—90° C. siedendes Isopropyljodür und Cyankalium in Weingeist gelöst, längere Zeit gekocht, um das Isobutyronitril darzustellen. Die so erhaltene weingeistige Lösung (von Aetherarten) befreit, destillirt man mit Salzsäure, um das nebenbei vorhandene Isopropylcyanür zu zerstören, und dabei bildete sich das Hydrochlorat einer organischen Base (s. unten).

Die so gereinigte weingeistige Lösung des Nitrils wurde nun nach älterem Verfahren mit Salzsäure und Zink behandelt und lieferte, obwohl nur wenig salzsaures Salz der neuen Base, frei von Salmiak. Man verwandelte letzteres in salpetrigsaures Salz und dieses in Alkohol, und erhielt nach dem Entwässern mit Pottasche eine dickliche, bei — 4° nicht erstarrende und zwischen 75 und 78° C. siedende Flüssigkeit,

angenehm wie Isopropylalkohol riechend, und in Wasser nach allen Verhältnissen löslich.

Die Analyse dieses Alkohols war unbefriedigend, sie führte zu der Formel $2(\Theta_4H_{10}\Theta) + H_2\Theta$, wenn man überhaupt den Alkohol als rein ansieht. Im Wesentlichen hatte man es mit Butylalkohol zu thun, denn das daraus dargestellte Jodür kochte zwischen 90 und 100° und enthielt 69,9 p.C. Jod (die Theorie fordert 69 p.C.).

Zunächst wird aber der Vf. neue Versuche mit Isobutyronitril machen, welches aus Isobuttersäure dargestellt ist.

Das oben erwähnte Hydrochlorat einer organischen Base war ein Gemenge zweier Salze, denn als die Basen daraus abgeschieden waren, liessen sie sich durch fractionirte Destillation in *Isopropylamin* und *Diisopropylamin* scheiden.

Das Isopropylamin ist eine farblose leicht bewegliche brennbare Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch etwas nach Häringslake, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, hat bei + 18° C. ein spec. Gew. = 0,690 und unter 743 Mm. siedet es bei 31,5° C. Alle diese Eigenschaften differiren von denen des Propylamins, welches Mendius aus Propionitril darstellte. Die Zusammensetzung aber ist Θ_3H_9N.

Das *salzsaure Isopropylamin* ist sehr zerfliesslich und kann in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden. — Sein Doppelsalz mit Platinchlorid bildet goldglänzende Schuppen, schwer in Wasser und Alkohol löslich.

Dass diese Base dem Isopropylalkohol entstammt, lehren der niedrigere Siedepunkt und seine Verwandlung in einen Alkohol mit allen Eigenschaften des Isopropylalkoholhydrats, der wohl charakterisirtes Isopropyljodür lieferte.

Das *Diisopropylamin*, $\Theta_6H_{15}N$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,722 spec. Gew. bei + 22° C. und 83,5—84° C. Siedepunkt unter 0,743 M. B. Leicht brennbar, schwer in Wasser löslich, von ammoniakalischem Geruch und laugenhaftem Geschmack.

Das *Hydrochlorat* ist sehr zerfliesslich, in kleinen Nadeln krystallisirend und die *Platinverbindung*, $\Theta_6H_{16}Cl_3Pt$, schiesst

in schönen rothgelben Tafeln an, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aetherweingeist aber schwer löslich.

Als Linnemann sein Nitril (s. oben) ebenfalls durch Kochen mit Salzsäure von Cyanäthyl befreite, erhielt er das Hydrochlorat nicht von Aethylamin, sondern bemerkenswerther Weise von Mono-, Di- und Tri-Aethylamin. Letztere Base musste also aus dem Cyanäthyl durch Einwirkung der Salzsäure entstanden sein. Ob Hofmann auf dergleichen Facta stossen und die Erklärung dafür geben wird, erwarten wir aus seinen weiteren Mittheilungen über die den Nitrilen isomeren Cyanverbindungen.

XXVIII.

Ueber Quecksilbernaphtyl und einige Naphtalinderivate.

In der Absicht, aus dem Monobromnaphtalin das Dinaphtyl darzustellen, unterwarfen R. Otto und G. Möries dasselbe der Einwirkung des Natriumamalgams, erhielten dabei jedoch nicht das gewünschte Product, sondern Quecksilbernaphtyl (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 164).

Das Bromnaphtalin für diese Versuche wurde nach Glaser (dies. Journ. **96**, 439) bereitet. Siedepunkt 277—278⁰. Man mischte es mit zwischen 120—140⁰ siedendem Steinkohlenöl und mit teigigem Natriumamalgam, erhitzte lange Zeit zum Sieden und filtrirte heiss ab. Das erkaltende Filtrat sonderte fast alles Quecksilbernaphtyl in kleinen gelben Krystallen aus und diese reinigte man durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff.

Das *Quecksilbernaphtyl* bildet kleine farblose glänzende Prismen, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg$, luft- und lichtbeständig, geruchlos, in Wasser gar nicht, in kochendem Alkohol wenig, in heissem Benzol leichter, in heissem Schwefelkohlenstoff und Chloroform am leichtesten löslich. Schmelzpunkt 243⁰. Nicht ganz unzersetzt flüchtig.

Durch Erhitzen mit Natronkalk zerfällt es in Quecksilber, Naphtalin, harzige Massen und einen krystallisirbaren bei 133° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der vielleicht unreines Naphtalin, vielleicht Dinaphtyl ist.

Durch concentrirte Jodwasserstoff-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich das Quecksilbernaphtyl in Naphtalin und die entsprechenden Quecksilberhaloidsalze.

Schwefelwasserstoff wirkt auf das mit Alkohol übergossene Quecksilbernaphtyl gar nicht ein.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in ein Nitrosubstitut des Naphtalins und Quecksilbernitrat, verdünnte Salpetersäure in Naphtalin und Quecksilbernitrat, Schwefelsäure in Sulfonaphtalinsäure und Quecksilbersulfat.

Mit Jod verbindet sich in Schwefelkohlenstoff gelöstes Quecksilbernaphtyl zunächst, wenn man nur 2 Aeq. Jod anwendet, wenn mehr, dann zersetzt es sich in Jodnaphtalin und Quecksilberjodid.

Das *Bijodquecksilbernaphtyl*, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}H_7\\ \text{Є}_{10}H_7\end{matrix}\right\}HgJ_2$, wird aus Alkohol in atlasglänzenden biegsamen farblosen Nadeln erhalten, die lichtbeständig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol und Kohlensulfid sind. Schmelzpunkt 185°. Nicht unzersetzt flüchtig. Durch glühenden Kalk zerlegen sie sich in Naphtalin, Jod und Quecksilberoxyd.

Monojodnaphtalin, $\text{Є}_{10}H_7J$. Setzt man zu dem in Kohlensulfid gelösten Quecksilbernaphtyl so lange Jod in demselben Lösungsmittel hinzu bis die violette Farbe bleibend wird, so krystallisirt Quecksilberjodid aus und das Filtrat davon giebt beim Abdestilliren des Kohlensulfids ein gelbes Oel, aus welchem das beigemengte Jodquecksilber durch Jodkalium auszuziehen ist.

Nochmals destillirt bildet das Jodnaphtalin ein dickes gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch, über 300° Siedepunkt, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Brom ist von ganz analoger Wirkung auf Quecksilbernaphtyl wie Jod.

In erwärmtem Eisessig löst sich das Quecksilbernaphtyl leicht auf und es entstehen Naphtalin und *Acetoquecksilberoxynaphtyl*, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}HgO$, welche beide nach Zusatz von Wasser sich niederschlagen. In heissem Alkohol gelöst krystallisirt beim Erkalten zuerst Naphtalin, dann im Verdampfen die Quecksilberverbindung. Diese bildet glänzende weisse geruchlose Nadeln oder Tafeln von 154° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Eisessig, Kohlensulfid, Benzol, Chloroform. Sie wird durch Salzsäure, Jodwasserstoff etc. in Essigsäure, Naphtalin und Quecksilberhaloidsalz zerlegt.

Ameisensäure giebt mit Quecksilbernaphtyl eine krystallisirende, Buttersäure eine ölförmige Verbindung.

Das Quecksilbernaphtyl ist unempfindlich gegen Wasser von 140°, gegen Natriumamalgam, gegen Jodäthyl, gegen Zink, Kupfer, Zinn und gegen Quecksilberchlorid.

Sulfonaphtalinchlorür in alkoholischer Lösung wird durch Natriumamalgam in Naphtalin und schwefligsaures Natron zerlegt. Dasselbe erfährt die Sulfonaphtalinsäure und unterscheidet sich dadurch von der ihr verwandten Sulfobenzolsäure und deren Homologen.

Gegen Zink und verdünnte Schwefelsäure verhält sich aber das Sulfonaphtalinchlorür gleich dem Sulfobenzolchlorür. Man erhält Naphtylsulfhydrat.

In Aether gelöstes Sulfonaphtalinchlorür giebt mit Natriumamalgam naphtalinschwefligsaures Natron, dessen Säure ein schwerlösliches dickes Oel ist, leicht in Alkohol und Aether löslich und an der Luft in Sulfonaphtalinsäure übergehend.

Bromnaphtalinschwefelsäure entsteht beim Lösen des Monobromnaphtalins in Nordhäuser Schwefelsäure. Sie bildet eine weisse asbestartige Krystallmasse, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst.

Ihr *Kali-* und *Natronsalz* sind kleine glänzende Blättchen, leicht in Wasser und heissem Alkohol, wenig in kaltem Weingeist löslich.

Das *Kalksalz*, $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_6BrSO_2)_2\\ Ca\end{matrix}\right\}O_2 + 3H_2O$. Weisse glänzende in Wasser und Weingeist lösliche Blättchen, die bei 180° ihr Wasser verlieren.

Das *Barytsalz*, dem vorigen ähnlich, enthält $2H_2O$, die bei 150° weggehen.

Das *Bleisalz*. Kleine undeutliche Krystalle, schwer in kaltem Wasser löslich, enthalten $1\frac{1}{2}H_2O$, die bei 180° entweichen.

Das *Silbersalz*, schwerer weisser, im Kochen sich schwärzender Niederschlag.

Sulfobromnaphtalinchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6BrSO_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$, eine ölige klebrige gelbliche Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, mit Wasser sich zersetzend. Es wird durch Kalitinctur in Chlorkalium und sulfobromnaphtalinsaures Kali, durch Natriumamalgam in schweflige Säure, Naphtalin und Bromwasserstoff, wenn es aber in Benzol gelöst war, in bromnaphtalinschweflige Säure zerlegt. — Mit Ammoniak zerfällt es in Salmiak und das Amid der Sulfobromnaphtalinsäure, welches aus heissem Wasser in atlasglänzenden Blättchen, aus Weingeist in Nadeln krystallisirt und bei 195° schmilzt.

XXIX.

Einige Derivate des Radicals Silicoallyl.

Von

C. Friedel und **A. Ladenburg.**

(Compt. rend. t. 66, p. 816.)

Bekanntlich bildet sich beim einstündigen Erhitzen von 3 Mol. Siliciumäther und 1 Mol. Chlorsilicium auf ungefähr 150° C. ein Product, welches **Friedel** und **Crafts** Monochlorhydrin des Kieselsäureäthyläthers genannt haben, und welches die Zusammensetzung

$SiCl(C_2H_5O)_3$ *) besitzt.

*) Si = 28, Cl = 35,5, C = 12, H = 1, O = 16, Zn = 65.

Nach unseren Beobachtungen kann derselbe Körper leicht erhalten werden, wenn man 3 Mol. absoluten Alkohol in Tropfen zu 1 Mol. Chlorsilicium setzt, das Product der fractionirten Destillation unterwirft und das bei 156° C. Uebergehende auffängt. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$SiCl_4 + 3C_2H_5OH = SiCl(C_2H_5O)_3 + 3HCl.$$

Man erhält so eine reiche Ausbeute.

Das Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers wirkt, selbst beim Kochen, nicht auf Zinkäthyl ein. Setzt man jedoch zu dem Gemisch der beiden Körper einige Stückchen Natrium, so beginnt die Einwirkung bei gelinder Hitze, und muss man dieselbe mässigen, damit sie nicht zu heftig auftritt. Es entwickelt sich ein Gas, welches im Anfang der Reaction hauptsächlich aus Chloräthyl besteht; später kommt Chlor und Kohlenwasserstoffe (Aethyl und Aethylwasserstoff). Das Natrium bedeckt sich mit pulverförmigem Zink und verschwindet nach und nach, so dass die flüssige Masse endlich Zink und Chlornatrium enthält.

Wenn die Gasentwicklung aufhört, unterbricht man die Operation und destillirt das erhaltene Product. Der grössere Theil geht nach einigen fractionirten Destillationen zwischen 159 und 162° C. über, wenn man 1 Mol. Zinkäthyl auf 2 Mol. des Monochlorhydrins angewandt hat.

Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel:

$$SiC_2H_5(C_2H_5O)_3,$$

welche auch der Dampfdichte entspricht.

Gefunden	6,92
Berechnet	6,65.

Bei 0° C. beträgt seine Dichte 0,9107.

Man sieht, dass 1 At. Chlor in dem Monochlorhydrin durch das Radical C_2H_5 ersetzt ist. Der so erhaltene Körper ist eine ätherische Flüssigkeit, dessen angenehmer Geruch an den des Kieselsäureäthers erinnert. Er ist unlöslich in Wasser, aber in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Feuchtigkeit wandelt ihn allmählich in Alkohol und höher siedende Producte um, welche ohne Zweifel Polysili-

cate sind, denen analog, welche aus dem Kieselsäureäther entstehen.

Ammoniak und selbst alkoholische Kalilösung zersetzen ihn nicht vollständig. Er hat eine grosse Beständigkeit mit dem Kieselsäureäther gemein, so dass er erst über 100° C. von Salpetersäure vollständig oxydirt wird. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn augenblicklich. Mit sehr concentrirter und heisser Kalilösung zusammengebracht, erzeugt er eine lebhafte Reaction und zersetzt sich rasch in zwei Schichten, welche mit Ausnahme einiger kleinen ölförmigen Tröpfchen, beide in Wasser löslich sind.

Wenn man diese Lösung mit Salzsäure neutralisirt, oder noch besser, wenn man zur neutralisirten Lösung Chlorammonium giebt, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, welcher der Kieselsäure gleicht. Dieser Niederschlag stellt, filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet, ein weisses Pulver dar, das auf Platinblech erhitzt, brennt und sich dabei schwärzt. Er ist löslich in Kali und daraus durch Salzsäure fällbar. Die schwach alkalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen oder gelblichen Niederschlag, der löslich in Ammoniak ist und Silberoxyd und eine Kohlenstoff-Kieselsäure enthält. Durch eine Verbrennung der Säure im Sauerstoffstrom haben wir gefunden, dass es ein Gemisch ist von einer kleinen Menge Kieselsäure und eines Körpers von der Formel:

$$SiC_2H_5O_2H.$$

Wir sind jedoch nicht im Stande gewesen den Körper vollständig rein darzustellen.

Kali zerlegt also den neuen Aether nach folgender Gleichung:

$$SiC_2H_5(C_2H_5O)_3 + 2H_2O = SiC_2H_5O_2H + 3C_2H_6O.$$

Die Reaction ist derjenigen gleich, welche zwischen Kali und dem dreibasischen Ameisensäureäther von Kay stattfindet:

$$CH(C_2H_5O)_3 + 2H_2O = CHO_2H + 2C_2H_6O.$$

In beiden Fällen erhält man, statt eines dem Aether genau entsprechenden Hydrats einen Körper, der 1 At. H_2O weniger enthält. Die Reaction findet in vielen Fällen statt,

z. B. wenn man Acetal oder zweifach essigsaures Aldehyd mit Kali behandelt.

Man kann den neuen Aether als homolog dem von Kay betrachten, in dem 1 At. Kohlenstoff durch Silicium vertreten wird. Er ist ausserdem wirklich homolog einem Körper, den wir früher unter dem Namen, dreibasischer siliciumameisensaurer Aether beschrieben haben.

$SiH(C_2H_5)_3$	$SiC_2H_5(C_2H_5O)_3$.
Dreibasischer Silicinm-ameisensäure-Aether	Dreibasischer Silicium-propionsäure-Aether

Man kann dem neuen Aether den Namen, dreibasischer siliciumpropionsaurer Aether, geben, denn er verhält sich so zur Propionsäure, wie der dreibasische siliciumameisensaure Aether zur Ameisensäure.

Man kann ihn noch betrachten als die Triäthylverbindung eines Glycerins, in welchem 1 At. Kohlenstoff durch 1 At. Silicium vertreten wird. Die Gruppe (SiC_2H_3) muss in der That die Rolle eines dreiatomigen Radicals spielen, wie das Allyl $(\overset{III}{C_3H_5})$; wir können diese beiden Radicale nicht in Betreff ihrer Constitution, sondern nur in Bezug auf ihre Atomigkeit vergleichen.

Wenn man statt eines halben Moleküls Zinkäthyl 1 Mol. auf das Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers einwirken lässt, so entsteht auch eine Reaction, aber es bildet sich ein Product, welches niedriger siedet und eine grössere Menge Kohlenstoff enthält. Bei der Analyse des zwischen 155 und 156° C. übergehenden Körpers haben wir Zahlen gefunden, welche fast ganz genau folgender Formel entsprechen:

$$Si(C_2H_5)_2(C_2H_5O)_2.$$

Dieser Körper scheint durch eine Reduction des dreibasischen siliciumpropionsauren Aethers im Augenblick seiner Entstehung gebildet zu werden. Man kennt eine analoge Reaction, nämlich die Umwandlung des Borsäureäthers in Boräthyl, welche Frankland und Duppa durch Einwirkung von Zinkäthyl realisirten.

Derselbe Körper muss sich durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das Dichlorhydrin des Kieselsäureäthyläthers bil-

den, und beabsichtigen wir, denselben zum Studium seiner Reactionen darzustellen, so wie auch die Siliciumpropionsäure einer ausführlicheren Untersuchung zu unterwerfen.

XXX.

Ein neuer mit dem Caprylalkohol isomerer Alkohol.

Bekanntlich stellte Würtz vor mehreren Jahren aus Jodamylen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd das Amylenhydrat dar, und zeigte, dass auch aus anderen Kohlenwasserstoffen ähnliche Verbindungen erhalten werden können. Bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Jodcaprylen fand er jedoch, dass der Kohlenwasserstoff zum grössten Theil regenerirt wird und nur eine kleine Menge eines oxydirten Körpers entsteht.

P. de Clermont hat die Versuche wieder aufgenommen und theilt (Compt. rend. t. 66, p. 1211) folgendes über einige neue Caprylenverbindungen und das Caprylenhydrat mit.

Jodcapryl bildet sich beim Erhitzen von Caprylen mit bei 0° C. gesättigter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre bei 100° C. Die Reaction ist im Verlauf einiger Stunden beendet, man wäscht das entstandene Product zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge, um es von Jodwasserstoff zu befreien und trocknet es über Chlorcalcium. Es ist eine bei 120° C. siedende ölige Flüssigkeit von gelber Farbe, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Am Licht zersetzt es sich unter Freiwerden von Jod und geht endlich in eine schwarze Materie über.

Sein spec. Gew. beträgt 1,33 bei 0° und 1,314 bei 21° C.

Quecksilber entfärbt das durch freies Jod gefärbte Jodcapryl augenblicklich unter Bildung von Jodquecksilber.

Bromcapryl entsteht unter denselben Umständen, wie Jodcapryl bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Caprylen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die etwas höher siedet als die Jodverbindung, und bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd ebensowenig das Caprylenhydrat liefert, als diese.

Essigsäure-Capryläther entsteht bei Einwirkung von in Aether vertheiltem essigsauren Silber auf Jodcapryl, neben Essigsäure und Caprylen. Man zieht die Masse mit Aether aus, verjagt denselben, wäscht mit kohlensaurem Kali zur Wegnahme der Essigsäure und trocknet endlich das Product über Chlorcalcium. Nach Entfernung des Caprylens durch fractionirte Destillation, erhält man den Aether als eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem Fruchtgeruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Seine Dichte ist bei 0° C. 0,822 und bei 26° C. 0,803. Sein Siedepunkt ist niedriger als der des Essigsäure-Capryläthers von Bouis, der bei 193° C. liegt.

Caprylenhydrat entsteht bei der Destillation im Wasserbad von Essigsäure-Capryläther mit der äquivalenten Menge Kali. Das von Essigsäure und Caprylen gereinigte Destillat wurde der fractionirten Destillation unterworfen und das zwischen 174 und 178° C. Uebergehende analysirt. Nach der Analyse ergiebt sich die Formel $C_8H_{18}O$. Das Caprylenhydrat ist eine durchsichtige, farblose, sehr leicht bewegliche, nicht ölige Flüssigkeit, von aromatischem Geruch und brennendem haftenden Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Seine Dichte ist 0,811 bei 0° C. und 0,793 bei 23° C. Während drei Stunden auf 280° C. erhitzt, veränderte es sich nicht. Gasförmige Salzsäure scheint dasselbe nicht anzugreifen; mit einer concentrirten Lösung in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, bildet sich Chlorcapryl. Mit Jodwasserstoff auf diese Weise behandelt bildet es Jodcapryl.

Setzt man Brom zum Caprylenhydrat, so wird dasselbe absorbirt und es bilden sich verschiedene Producte, von denen Vf. Bromcapryl und Monobromcaprylen nachgewiesen hat.

Gestützt auf diese Versuche zieht Vf. den Schluss, dass sein Alkohol, wenn er auch in seinen Verbindungen dem Caprylalkohol von Bouis sich ähnlich verhält, doch nur isomer mit diesem ist, und verspricht weitere Versuche zu bringen.

XXXI.

Ueber das Mesitylen.

Isoxylol und dessen Derivate.

Die Ergebnisse der früheren Untersuchungen über das Mesitylen (dies. Journ. **102**, 245; **106**, 36 u. 40) liessen keinen Zweifel darüber, dass die Mesitylensäure der Benzoësäure homolog sei. Demnach war zu erwarten, dass sie auch bei der Destillation mit Kalk einen dem Benzol homologen Kohlenwasserstoff liefern würde, ein Dimethylbenzol-Xylol. Als Fittig und Velguth diese Destillation ausführten, erhielten sie in der That einen Kohlenwasserstoff von der erwarteten Zusammensetzung, aber nicht mit den Eigenschaften des Xylols in allen Dingen übereinstimmend. Sie nennen ihn *Isoxylol* (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 1).

Bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs ist es wichtig, reine und nicht mit Uvitinsäure verunreinigte Mesitylensäure zu verwenden, weil sonst ein sehr schwer zu trennendes Gemisch von Isoxylol und Toluol erhalten wird. Das Product wird mit kohlensaurem Natron gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium rectificirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung C_8H_{10}. Die Eigenschaften waren folgende:

Siedepunkt 138—139°. Aeusseres Ansehen das des Xylols und auch sonst letzterem in vielen Beziehungen gleichend, aber verschieden im Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Vff. stellten gleichzeitig der genaueren Vergleichung halber aus reinem Xylol und Isoxylol diejenigen correspondirenden Verbindungen dar, welche für das Xylol bekannte charakteristische Eigenschaften besassen. Dazu wurden gewählt: Die Di- und Trinitro-, Amidonitro- und Diamidonitro-Verbindung, ferner das Bibromsubstitut. Alle diese besassen aus Isoxylol bereitet genau dieselben Eigenschaften wie aus dem Xylol dargestellt, so dass auch nicht irgend ein erheblicher Unterschied wahrnehmbar war.

Anders dagegen verhielt sich das Isoxylol, wenn es oxydirt wurde.

Während das Xylol durch verdünnte Salpetersäure leicht in Toluylsäure übergeht, wurde das Isoxylol dadurch selbst nach Tage langem Kochen fast gar nicht angegriffen. Es bildete sich höchstens ein wenig Nitroproduct, aber keine Spur einer Säure.

Während das Xylol durch Chromsäure in Terephtalsäure verwandelt wird, findet durch dasselbe Oxydationsmittel auf Isoxylol nur ein sehr langsamer Angriff statt und das Resultat ist eine neue, mit der Terephtalsäure isomere Säure, welche die Vff. *Isophtalsäure* nennen. Dieselbe kann leicht erhalten werden, wenn das mit Wasser verdünnte erkaltete Gemisch filtrirt und die auf dem Filter bleibende neue Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Ihre Ausbeute hängt von der Zeit des Kochens ab und ist geringer, wenn man so lange gekocht hat, bis alles Isoxylol verschwunden ist. Zweitägiges Kochen genügt.

Die *Isophtalsäure* krystallisirt aus siedendem Wasser in langen sehr feinen farblosen Prismen, die fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol sind. Schmelzpunkt über 300°, aber schon in niedrigerer Temperatur flüchtig und fast unzersetzt sublimirbar. Dies ist also grosse Verschiedenheit von der Terephtalsäure, aber mehr Aehnlichkeit mit der Phtalsäure, die jedoch bei viel niederer Temperatur schmilzt, leichter in Wasser löslich ist und ganz verschiedene Salze giebt.

Der *isophtalsaure Baryt*, $C_8H_4BaO_4 + 3H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in feinen farblosen Nadeln. Die entsprechenden terephtalsauren und phtalsauren Salze sind schwer löslich.

Der *isophtalsaure Kalk*, $C_8H_4CaO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich beim Verdunsten in feinen farblosen Nadeln aus, die sich in heissem Wasser fast gleich wie in kaltem Wasser lösen, etwas schwerer als das Barytsalz, aber viel leichter als der tere- und phtalsaure Kalk.

Das *Kalisalz*, $C_8H_4K_2O_4$, ist in Wasser leicht löslich und wird am besten aus Weingeist in büschelförmigen Nadeln erhalten.

Das *Silbersalz*, $C_8H_4Ag_2O_4$, amorpher unlöslicher Nieder-

schlag, der sich beim Erhitzen aufbläht wie Rhodanquecksilber.

Trotz der Gleichheit gewisser Derivate des Isoxylols und Xylols müssen diese beiden isomeren Kohlenwasserstoffe doch als verschieden angesehen werden. Wie aber diese Verschiedenheit zu erklären sei, dafür finden die Vff. in den bis jetzt für ähnliche Fälle aufgestellten Hypothesen keinen passenden Schlüssel. Es ist das Verständniss um so schwieriger, wenn man auch noch den dritten isomeren Kohlenwasserstoff, das Methyltoluol, zur Vergleichung heranzieht. Dieses giebt andere Substitutionsproducte, aber gleiche Oxydationsproducte wie das Xylol, es verhält sich also zum Xylol gerade umgekehrt wie das Isoxylol zu letzterem.

XXXII.

Ueber α-Hexylen und α-Amylen.

Die Kohlenwasserstoffe der Reihe, $\mathrm{C_nH_{2n}}$, von $\mathrm{C_3}$ angefangen, verhalten sich bekanntlich, je nach ihrer Abkunft, insofern verschieden, dass manche Alkohole liefern, die bei der Oxydation zu Aldehyden werden, andere isomere dagegen Alkohole, die bei der Oxydation in Acetone übergehen und daher stammt der Ausdruck, Aldehydalkohole und Acetonalkohole. Das bekannteste Beispiel ist das Hexylen, welches deshalb mit α- und β- bezeichnet ist. H. L. Buff glaubt die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens isomerer Kohlenwasserstoffe in der ungleichen Structur derselben begründet und zwar in der Weise, dass in der kettenförmigen Vereinigung der Elemente (unter denen der Vf. den Kohlenstoff als bivalent annimmt) die Aldehydalkohole $\mathrm{H_2}$ und $\mathrm{H\Theta}$ an einem der äusseren Kohlenstoffatome, die Acetonalkohole dagegen $\mathrm{H\Theta}$ an einem der mittleren Kohlenstoffatome tragen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 341).

Der Vf. stellte sich nun die Aufgabe, zu ermitteln, auf welche Weise von 2 Isomeren das eine und das andere darstellbar sei, analog wie das Hexylen aus Mannit und das aus dem Hexylwasserstoff, von denen ersteres den Acetonhexyl-

alkohol, letzteres den Aldehydhexylalkohol liefert. Es schien ihm der Weg der Isolirung der Kohlenwasserstoffe in der Richtung zu liegen, wie Tollens das Aethyliden darstellte, und wie er selbst mit Geibel (dies. Journ. **104**, 507) das Hexyliden, d. h. das normale α-Hexylen gewann. Dass letzteres in der That diesen Namen verdient, hat der Vf. noch durch Darstellung und Analyse des Hexylacetats erhärtet. Dieses hat alle Eigenschaften des von Pelouze und Cahours aus Hexylwasserstoff dargestellten essigsauren Aethers und giebt mit Kalilauge den normalen Hexylalkohol von 151—156° Siedepunkt und 0,813 spec. Gew. bei 0°. (Pelouze Siedepunkt 150—152°, spec. Gew. 0,82 bei 17°.) Bei der Oxydation desselben durch chromsaures Kali und Schwefelsäure entsteht Capronsäure.

Um auf analoge Art das α-Amylen darzustellen, bereitete der Vf. zuerst aus Amylalkohol Chloramyl, behandelte dies mit ein wenig Jod und Chlorgas im Apparat mit Rücklaufkühler und fractionirte das Product. Der zwischen 155 und 160° überdestillirende Theil hatte 1,194 spec. Gew. bei 0° und nahezu die Zusammensetzung $\Theta_5H_{10}Cl_2$, war also mit dem Amylenchlorür isomer und konnte als Amylidenchlorür angesehen werden. Der zwischen 185 und 190° übergehende Theil hatte 1,33 spec. Gew. bei 13° und ganz nahe die Zusammensetzung $\Theta_5H_9Cl_3$.

Das Amylidenchlorür verhielt sich ähnlich wie Hexylidenchlorür gegen Natrium. Bei 65° war heftige Einwirkung, die Masse wurde gallertartig und entwickelte bei stärkerem Erhitzen Salzsäure, brennbare Gase und condensirbare Dämpfe. Letztere wurden fractionirt und gaben einen bei 28—30° siedenden Kohlenstoff von 0,679 spec. Gew. bei 0° und der Zusammensetzung des Amylens. Diesen betrachtet der Vf. vorläufig als α-Amylen und ertheilt ihm die Formel $\Theta_4H_9 - \Theta H$, abgeleitet von dem gechlorten Chloramyl $\Theta_4H_9 - \Theta HCl_2$.

XXXIII.

Notizen.

1) Mineralanalysen.

C. U. Shepard theilt die Analyse von einem neuen und einem schon bekannten Mineral mit (Sill. Amer. Journ. [2] 46, No. 137, p. 256).

1) Das neue Mineral nennt er *Aquacreptit*, weil es unter Wasser einen knackernden Ton von sich giebt. Es bildet haselnussgrosse vieleckige Stücken mit ebenen oder concaven Flächen, ähnlich wie der Miemit, anscheinend ganz homogen. Härte = 2,5. Spec. Gew. 2,08 (Shepard) — 2,05 (Eaton). Gelblichbraun, Strich orangegelb. Bruch halbmuschlig. Spröde. Klebt schwach an der Zunge. Unter Wasser fällt es nicht ganz zu Pulver.

Ungeglüht durch Königswasser zersetzbar unter Abscheidung von flockiger Kieselerde.

Die Analysen ergaben:

	Eaton	Humphrey	Shepard
Kieselerde . . .	43,03	41,56	41,00
Magnesia . . .	19,58	—	17,60
Eisenoxyd . . .	12,30	12,45	13,30
Thonerde . . .	5,56	6,71	4,00
Wasser	17,40	16,00	23,00

Es kommt in schmalen Klüften im Serpentin von West-Chester, Pennsylvanien, vor.

2) *Korundophilit*, von Chester in Massachussets, der bekannte Begleiter des Smirgels und der Talkschiefer, kommt hauptsächlich in zweierlei Gestalt vor und ist in diesen von Eaton analysirt.

Die eine Gestalt (I) ist die in Krystallen, begleitet von Diaspor, Rutil und Saphir. Diese ist auch schon von Pisani analysirt.

Die andere (II) ist die gemeinere Varietät, welche blätterig in schmalen Säumen auf beiden Seiten eines feinkörnigen Indianitganges auftritt.

Spec. Gew. der krystallisirten Varietät = 2,38 (Eaton).

Zusammensetzung:

	(I.)	(II.)
Kieselerde	24,77	24,69
Thonerde	25,52	28,52
Magnesia	21,88	21,86
Eisenoxydul . . .	15,19	16,38
Wasser	11,98	—
	99,34	

Wo immer der Korundophilit in den Talk- oder Glimmerschiefer eingeht, bewirkt er so auffallende Verschiedenheiten des Gesteins, dass man dieses als ein neues, als Korundophilitschiefer, bezeichnen kann.

---

2) Enargit aus Californien.

Dieses Mineral, welches in der Morgensterngrube, District Mogul, Alpengrafschaft, sowohl derb, wie in kleinen rhombischen Prismen mit stark gestreiften Flächen vorkommt, hat E. W. Root analysirt (Sill. Amer. Journ. [2] **46**, No. 137, p. 201).

Die Krystalle sind grauschwarz, sehr stark metallisch glänzend, die derbe Masse ist kupferfarbig auf frischem Bruch, sonst dunkelblau angelaufen. Sehr spröde, Strich schwarz. Härte = 4. Spec. Gew. = 4,34.

Die Analyse, in welcher die Scheidung des Antimons vom Arsen nach Bunsen und die Bestimmung des Kupfers nach Gibbs mit unterphosphorigsaurer Magnesia geschah, lieferte folgende Zusammensetzung:

Schwefel	31,81	31,51
Kupfer	45,94	45,95
Arsen	13,65	13,74
Antimon	6,04	—
Eisen	0,81	0,64
Kieselsäure . . .	1,03	1,13

Nach Abzug des Eisens (als Schwefelkies) und der Kieselerde ergeben sich für die anderen Bestandtheile die Zahlen:

S	31,68	8 Aeq.
Cu	47,21	6 „
As	14,06	1 Aeq.
Sb	6,19	

also entsprechend $(\text{€uS})_3(As,Sb)S_5$.

Dieses Specimen des californischen Enargits unterscheidet sich von den anderen Vorkommnissen durch seinen hohen Gehalt an Antimon, denn der Enargit von Peru enthält nur 1,61, der von Neu-Granada 1,29, der von Colorado 1,37 p.C. und der von Chili gar keines.

---

3) Zersetzung einiger Silbersalze durch kochendes Wasser.

Kämmerer (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 327) theilt darüber Folgendes mit.

Aepfelsaures Silber zersetzt sich sehr leicht und die Säure die nach Abscheidnng fast allen Silbers übrig bleibt, ist in Nichts von der Aepfelsäure verschieden.

Weinsaures Silber gab beim Destilliren mit Wasser ein saures Destillat, welches mit Barythydrat kohlensauren Baryt und ein mikroskopisch krystallisirendes Barytsalz lieferte. Der Retortenrückstand enthielt noch immer Silber, nach dessen Entfernung die grösste Menge der Weinsäure wieder gewonnen wurde.

Der Vf. beabsichtigt diese Zersetzung in alkalischer Lösung zu wiederholen.

[Ich bemerke dazu, dass die vor ein Paar Jahren von meinem Assistenten angestellten Versuche, das weinsaure Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung zu zerlegen, zu dem Resultat führten, welches der Vf. oben angiebt, nämlich Entwickelung von Kohlensäure und Rückstand von Weinsäure. Als aber der Rückstand mit immer erneuten Mengen kohlensauren Silberoxyds gekocht wurde, hinterblieb zuletzt kaum eine Spur eines Ammoniaksalzes und es schien die Weinsäure ganz in flüchtige Producte aufgelöst zu werden. Leider wurden die Destillationsproducte nicht verdichtet, so dass man nach einer etwa verflüchtigten Säure hätte suchen gekonnt. Der ganze Process ist übrigens ziemlich langwierig, ehe nur einige Drachmen weinsaures Silber zersetzt werden.

W.]

XXXIV.

Ueber die Patellarsäure, eine neue Flechtensäure und ihr Vorkommen in der *Parmelia scruposa (Patellaria scrup.)*.

Von

Curt Heinrich Weigelt.

(Aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

Gelegentlich einer Arbeit über die Aschengehalte, über Phosphorsäure- und Stickstoffgehalte einiger Flechten, fand Knop*), dass der ätherische Auszug der *Parmelia scruposa* (*Patellaria scruposa* Hoffm. pl. l. t. II, f. 2; *Urceolaria scruposa* Ach. Lich. 338. Syn. 142)**), welcher die in ihr vorkommende Flechtensäure enthalten musste, nach freiwilligem Verdunsten des Aethers mit kaltem Barytwasser versetzt, vorübergehend eine blaue Färbung liefert. Auf dieses Verhalten gestützt, sprach Knop die Vermuthung aus, dass die *Parmelia scruposa* eine noch nicht bekannte Flechtensäure enthalten möchte. Eine weitere Untersuchung der fraglichen Substanz musste damals wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung einerseits, wegen Mangel an Material andererseits, unterbleiben.

Angeregt durch diese Mittheilung beschloss ich, wenn möglich, die neue Säure darzustellen, ihre Eigenschaften, Spaltungsproducte etc. zu studiren, sowie die Flechte selbst, und auch ihre Asche einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen. Das Letztere namentlich deshalb, weil Knop a. a. O. für die *Parmelia scruposa* einen Aschengehalt von 61 p.C. angiebt. Soweit mir bekannt, ist bis jetzt in keiner Pflanze ein höherer oder auch nur annähernd gleich hoher Aschengehalt nachgewiesen.

Mit Aufbietung fast des gesammten erreichbaren Materials gelang es die Nichtidentität der in freiem Zustande in der Flechte vorkommenden Säure mit den bisher bekannten Flechtensäuren bestimmt zu constatiren, sowie die chemische Formel

*) Landwirthsch. Versuchsstationen 1865, Heft 6.

**) Flora cryptogamica Germaniae I. Norimb. 1831, p. 450.

und einige der Spaltungskörper der neuen Säure zu bestimmen resp. nachzuweisen. Eine den Gegenstand erschöpfende Bearbeitung musste bei all den charakteristischen interessanten Reactionen der Säure hauptsächlich wegen Mangel an Material unterbleiben. Auch nach den Lagerstätten der Säure in der rohen Flechte wurde, gestützt auf die obenerwähnte Reaction, mikroskopisch gesucht. Ferner wurde ein Aschengehalt von 54—62 p.C. gefunden, der jedoch bis auf 10 p.C. auf Kosten zufälliger mechanischer Beimengungen und Einschlüsse zu setzen ist, wenn letztere auch in der Art des Wachsthums der Pflanze begründet, sich stets finden in Schwankungen bis zu 8 p.C. Eine qualitative Analyse der Flechte wurde ausgeführt und einzelne der gefundenen Körper quantitativ bestimmt. Und endlich wurde die *Parmelia scruposa* verbrannt, um zu untersuchen, in wie weit der Gehalt der Trockensubstanz dieser so überaus aschenreichen Flechte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff mit den Werthen übereinstimmt, welche frühere Beobachtungen theils im Besonderen für verwandte Individuen, theils im Mittel für die übrige Pflanzenwelt festgestellt haben.

Zur Darstellung der Säure, welche ich des Wohlklangs wegen auf den älteren Namen der Flechte zurückgehend *(Patellaria scruposa) Patellarsäure* nenne, wurden je 300 bis 600 Grm. der rohen Flechte, von welcher im Ganzen zwischen 6—7 Pfd. erhalten werden konnten, mit circa dem $1\frac{1}{2}$fachen Volumen Aether übergossen. Nach 24—48stündigem Stehen das ätherische Extract abfiltrirt und in flachen Krystallisirschalen über wenig Wasser der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die Gesammtausbeute beträgt $2\frac{1}{2}$—3 p.C. der lufttrocknen Flechte. Durch längeres Digeriren erhöht sich die Ausbeute zwar etwas, jedoch hauptsächlich auf Kosten der Reinheit. Aus demselben Grunde ist eine zweimalige Extraction der *Parmelia scruposa* nicht rathsam, da das Extract arm an Patellarsäure und reich an Verunreinigungen, die Gesammtausbeute übrigens nur gering ist.

Je kürzer die Extractionszeit, desto reiner die erste Krystallisation, mithin um so leichter die Reinigung der Säure.

Nach dem vollständigen Verdunsten des Aethers ist die Wasserschicht je nach der Dauer der Extractionszeit mit einer mehr oder weniger dunkel schmutziggrün gefärbten Kruste bedeckt, deren untere, dem Wasser zugekehrte Seite eine fast rein weisse Farbe zeigt. Daraus geht hervor, dass die weisse Patellarsäure in Aether weniger löslich ist als das färbende Agens, das Thallochlor (Flechtenchlorophyll).

Wegen der geringen Mengen mit denen ich zu arbeiten gezwungen war und wegen der Leichtlöslichkeit der Patellarsäure in Aether, konnte ein Umkrystallisiren im gewöhnlichen Sinne des Wortes nicht vorgenommen werden. Eine Behandlung mit der zum Auflösen unzureichenden Menge von Aether, unzureichend für die Gesammtmasse des Extracts, scheiterte an denselben beiden Umständen, sowie ausserdem an dem nahezu gleichen Grade der Löslichkeit der Bestandtheile des rohen Extracts für Aether. Ich verband deshalb gewissermaassen beide Methoden und hatte hierbei, wie wir bald sehen werden, den Vortheil, meine Substanz abwechselnd mit Wasser und Aether behandeln zu können, ohne einerseits Zersetzungen, andererseits erhebliche Verluste durch den Aether (durch Auflösung) befürchten zu müssen.

Ein dünner Stahlstreif wurde zu einem Reifen zusammengebunden und mit feiner Gaze überspannt auf den Boden einer Krystallisirschale gelegt, den er fast vollständig umspannte. In dieser Schale, über einer etwa zollhohen Wasserschicht, blieb das ätherische Extract der freiwilligen Verdunstung überlassen. So wurde es möglich, durch drei an dem Stahlstreif befestigte Fäden, die ausserdem mit einem gleichgrossen Stück Filtrirpapier bedeckte Gazescheibe aus der Schale herauszuheben und mit ihr die ganze auf dem Wasser schwimmende Patellarsäure-Kruste.

Durch Abspritzen mit Aether liess sich jetzt aus der mit Wasser getränkten porösen Krystallaggregation die adhärirende Mutterlauge leicht und fast vollständig ohne beträchtliche Verluste entfernen. Durch 3—5maliges Wiederholen dieser Manipulation und 1—2maliges Waschen mit destillirtem Wasser wurde endlich die Säure frei von Thallochlor etc.

erhalten, frei von den in Aether unlöslichen, in Wasser auflösbaren Extractivstoffen, somit vollständig rein.

So gereinigt stellt die Patellarsäure ein mikrokrystallinisches verfilztes Krystallaggregat dar von schneeweisser Farbe und schwachem Flechtengeruch. Sie schmeckt, namentlich beim Kauen, ziemlich intensiv bitter und reagirt in wässriger, wie alkoholischer oder ätherischer Lösung auf Lakmuspapier sauer.

Die oben beschriebene Methode ist nach meinen Erfahrungen für die Reindarstellung solcher Substanzen, bei welchen der Experimentator an den erwähnten Umständen zu leiden hat, entschieden zu empfehlen. Für die Reinigung der Patellarsäure im Besonderen dürfte sich schwerlich eine geeignetere Methode finden lassen. Durch Dialyse, durch Combination verschiedener Lösungsmittel, durch Terpentinöl, Campher und Aether etc. etc. wurden im besten Falle bräunlichgelb gefärbte Substanzen, gewöhnlich aber schmierige theerartige Producte (Knop's Lichulminsäure) erhalten.

Zwei Elementaranalysen ergaben:

1) Angew. Subst. 0,3292; Gef. CO_2 0,6487; Gef. HO 0,1597.

2) Angew. Subst. 0,2224; Gef. CO_2 0,4301; Gef. HO 0,1150.

			im Mittel
C	52,91 p.C.	52,74 p.C.	52,82 p.C.
H	5,70 „	5,42 „	5,56 „
O	41,39 „	41,56 „	41,48 „

Diese Zahlen führen zu dem relativen Verhältniss

8,8 : 5,5 : 5,2,

d. i.

$$C_{34}H_{20}O_{20}.$$

	Ber.	Gef.
C	53,1 p.C.	52,82 p.C.
H	5,2 „	5,56 „
O	41,66 „	41,48 „

Die hier aufgestellte Formel bedarf noch der Bestätigung durch die Resultate der Untersuchung einer Verbindung der Patellarsäure.

Wie wir später sehen werden, lässt das Ammoniaksalz diese einfachste Formel zweifellos als die richtige hervortreten.

Die Patellarsäure ist so gut wie unlöslich in Wasser, Essigsäure und Salzsäure, sowie in Glycerin, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich, namentlich beim Erwärmen, in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aethyläther und Chloroform, unlöslich in Terpentinöl.

Aus ihren Lösungen scheidet sie sich beim Verdunsten des Mittels nur schwierig in einigermassen deutlichen Krystallen aus. Nur einmal wurden aus Aether blendend weisse biegsame Nadeln erhalten, die bei langsamer Verdunstung in das unter der Aetherschicht befindliche Wasser hineingewachsen waren. Aus Alkohol krystallisirt die Säure leichter, doch gewöhnlich mit einem Stich ins Bräunlichgelbe, dem Zeichen der beginnenden Zersetzung.

Durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser scheidet sich die Patellarsäure weissflockig aus, ebenso aus ihren löslichen Salzen durch Salzsäure.

An der Luft wird ihre wässerige wie alkoholische Lösung rasch gelb bis roth.

In wässerigem Ammoniak löst sich die Säure mit schön citronengelber bis olivengrüner Färbung auf, je nachdem weniger oder mehr Säure in Lösung gebracht wird. Das auf diese Weise dargestellte Ammoniaksalz ist indess äusserst unbeständig. Unter Abspaltung von Orcin und Bildung von Orceïn wird die Flüssigkeit sehr bald roth.

Aus der Lösung in concentrirter Kalilauge, welche sich an der Luft schnell röthet, scheiden sich auf Zusatz von Wasser und Salzsäure weisse Flocken der unzersetzten Säure aus (?) (β-Patellarsäure? s. unten).

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ebenfalls, wenn auch nicht leicht, unter Bräunung und Zersetzung gelöst.

Brom wirkt heftig ein unter Bildung theils fester, theils flüssiger Substitutionsproducte.

Kalte concentrirte Salpetersäure färbt die Patellarsäure blutroth und löst sie nur schwierig. Beim Erwärmen findet heftige Einwirkung statt, doch erst durch längeres Kochen wird Oxalsäure in reichlichem Maasse erhalten. Die blutrothe Färbung verschwindet hierbei allmählich, einer rothgelben weichend.

Chlorkalklösung erzeugt eine dunkel blutrothe Färbung, welche bald in rost- bis gelbbraun übergeht.

Stark verdünntes Eisenchlorid färbt die trockene Säure hellblauviolett, concentrirtes dunkel purpurblau.

In einem Porcellantiegel wenig über 100° C. erhitzt, zeigt sich an den tiefer gelegenen also wärmeren Theilen schwache Bräunung, während an den oberen kleine Krystalle, die nur durch Sublimation entstanden sein können, sichtbar werden (Oxalsäure?).

Steigert man die Temperatur, unterwirft man die Patellarsäure der trockenen Destillation, so schmilzt sie unter Aufbrausen und schwacher Bräunung zu einer nach dem Erkalten glasartigen Masse, die etwas klebrig bleibt. Bei stärkerem Erhitzen destilliren flüssige Producte, welche häufig nicht erstarren, unter Verbreitung eines unangenehm erstickenden Geruchs (Orcin). In dem Sublimat wurden Orcin und Oxalsäure nachgewiesen.

Kocht man die Säure längere Zeit mit Wasser, so zerfällt sie theilweise in Orcin. Beim Erhitzen in Terpentinöl findet unter Gasentwickelung (Kohlensäure) vollständige Zersetzung statt. Dasselbe geschieht beim Kochen mit Glycerin; aus dem letzteren konnte durch Wasserzusatz keine Patellarsäure mehr ausgeschieden werden.

Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol konnte neben wenig Orcin keine Aetherbildung beobachtet werden, wenigstens verhielt sich die nach dieser Operation aus dem Alkohol auskrystallisirende Substanz, gegen alle für die reine Säure charakteristischen Agentien, mit dieser vollständig identisch. Der ganze äussere Habitus wies ebenfalls auf die unzersetzte Patellarsäure. Der Versuch, den Patellarsäure-Aether durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure darzustellen, blieb erfolglos.

Wegen Mangel an Material konnten Verbrennungen der so behandelten Substanz nicht ausgeführt werden.

Durch kaltes Barytwasser wird die trockene Säure, wie dies schon Knop beobachtet, dunkelblau und löst sich anscheinend, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt, darin auf und zwar mit schön blauvioletter Farbe. Filtrirt man

den kohlensauren Baryt ab, so erhält man indess kein blaues oder violettes, wohl aber stets mehr oder weniger gelb gefärbte Filtrate.

Salzsäure oder Essigsäure scheidet aus ihnen in Form von weissen Flocken, eine, von der Patellarsäure verschiedene Substanz mit sauren Eigenschaften, ab. Vielleicht steht diese β-Patellarsäure zur Patellarsäure in ähnlichem Verhältniss wie die Evernin- zur Evernsäure.

Die β-Patellarsäure ist in Wasser leichter löslich; in Bezug auf die übrigen Lösungsmittel verhält sie sich der Patellarsäure sehr ähnlich. Ihre Salze scheinen beständiger zu sein. In Kalilauge und wässrigem Ammoniak löst sie sich zu farblosen Flüssigkeiten, von denen sich die kalische Lösung erst nach längerer Zeit röthet. Chlorkalk bewirkt eine hell blutrothe bis ziegelrothe Färbung, welche ziemlich beständig ist. Eisenchlorid giebt eine violette Färbung. In kalter concentrirter Salpetersäure bleibt sie farblos. Beim Erwärmen findet Einwirkung statt unter Bildung von Oxalsäure. Eine Extraction der rohen Flechte mit Kalk- *) oder Barytwasser, behufs Gewinnung von β-Patellarsäure ist wegen der Löslichkeit derselben in Wasser nicht rathsam. Verbrennungen zur Feststellung der chemischen Formel mussten leider unterbleiben.

Kocht man die Patellarsäure mit Barytwasser, so erfährt sie eine tiefer eingreifende Zersetzung. β-Patellarsäure lässt sich nicht mehr abscheiden; die Flüssigkeit wird an der Luft sehr schnell roth; sie enthält Orcin. Der kohlensaure Baryt, welcher sich abgeschieden, wurde abfiltrirt, ausgewaschen und mit Essigsäure behandelt, worin er sich bis auf einen geringen Rückstand (oxalsaurer Baryt) löste. Die Flüssigkeit sonderte nach einigen Tagen schwarze humose Flocken ab.

Bringt man ein Körnchen trockner Patellarsäure unter ein Deckgläschen und lässt nun Aetzbarytauflösung dazu treten, so sieht man, nach der Mitte fortschreitend, eine gelbe

*) Kalkwasser giebt dieselbe Reaction wie Aetzbaryt, nur schwächer.

Färbung, die sich bald der ganzen Substanz mittheilt. Nach kurzer Zeit verschwindet an den Rändern die gelbe Farbe, einem schön blauvioletten Farbenton Platz machend, der sich jedoch nur äusserst langsam nach der Mitte hin verbreitet. Hebt man das Deckgläschen ab, der Luft ungehindert den Zutritt gestattend, so zeigt in wenigen Minuten das ganze Körnchen die dunkel indigoblaue Farbe.

Lässt man zu einem einzelnen Krystall unter dem Mikroskop Barytwasser treten, so wird derselbe erst gelb, dann von den Rändern her violett und endlich wieder gelb. Eine Formveränderung konnte bei den Farbenübergängen nicht beobachtet werden.

Es geht daraus hervor, dass der zuerst von Knop, welcher die Gelbfärbung übersah, beobachtete blaue Körper *) ein intermediäres Product ist, welches der Bildung der β-Patellarsäure vorangeht. Das dem Eintreten der Blaufärbung vorausgehende Gelbwerden lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass sich gleichzeitig Spuren von Orcin bilden. Das farblose Barytsalz der Patellarsäure wird dadurch schwach gelblich, und nach der Beendigung der Umwandlung tritt bei dem ebenfalls farblosen β-patellarsauren Baryt die Gelbfärbung wieder hervor. Auf Zusatz von Säuren oder Alkalien verschwindet übrigens die Blaufärbung fast momentan.

Mit Salzen ungefärbter Metalloxyde in alkoholischer Lösung zusammengebracht, liefert die Patellarsäure ungefärbte Salze in Form weisser amorpher Niederschläge, die sich jedoch an der Luft sehr schnell zersetzen. Dieselben Niederschläge erhält man aus den betreffenden Metalloxydsalzen in wässriger Lösung, mit Hülfe der in Wasser löslichen Patellarsäuresalze. Mit Rücksicht auf die ungemein leichte Zersetzbarkeit der Salze konnte keins der nach diesen Richtungen dargestellten zum Zweck der Feststellung der chemischen Formel benutzt werden.

Das Kalk-, Baryt-, Zink-, Blei- und Silbersalz wurden als weisse amorphe Niederschläge erhalten. Das Kupfersalz erschien in lederbraunen Flocken.

*) Trocken erscheint er fast schwarz.

Die Alkalisalze sowie die Ammoniakverbindung sind in Wasser löslich, die übrigen Salze hierin unlöslich.

Zur Darstellung des Ammoniaksalzes, welches ich zur schliesslichen Feststellung der chemischen Formel benutzte, bediente ich mich einer Methode, welche zuerst von Knop und Schnedermann für die Cetrarsäure in Anwendung gebracht worden war. Sie leiteten über die trockne Cetrarsäure trocknes Ammoniakgas. Wegen der nur schwach sauren Eigenschaften meiner Substanz zog ich es vor, die trockne reine Säure längere Zeit in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas stehen zu lassen.

In einem Exsiccator wurde eine Mischung von frisch gebranntem Kalk und Salmiak mit Stücken festen Kalihydrats bedeckt und dann in einem Uhrgläschen die Patellarsäure längere Zeit der Einwirkung des sich entbindenden Ammoniaks überlassen. Nachdem über Schwefelsäure das überschüssige Ammoniak entfernt worden, wurde ein Mal sowohl aus der directen Gewichtszunahme, als auch aus dem gebildeten Ammonsalz, die Menge des aufgenommenen Ammoniaks bestimmt, ein zweites Mal wurde nur der letztere Weg eingeschlagen. Zum Zweck der Bestimmung des Ammoniaks wurden die löslichen Ammonsalze in Wasser durch Salzsäure zerlegt, die sich abscheidende Patellarsäure abfiltrirt und in den Filtraten das Chlorammonium durch Platinchlorid ausgefällt und als Platin gewogen.

1) 0,2754 Grm. Patellarsäure erfuhren eine Gewichtszunahme von 0,0127 Grm. Die Analyse lieferte 0,0912 Grm. Platin.
2) 0,2096 Grm. patellarsaures Ammoniak ergaben 0,1006 Grm. Platin.

Nehmen wir die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes zu

$$C_{34}H_{19}(NH_4)O_{20}$$

an, so verlangen 0,2754 Grm. Patellarsäure bei der Bildung dieses Ammonsalzes 0,0122 Grm., während durch directe Gewichtszunahme 0,0127 Grm. Ammoniak gefunden wurden. Aus der gefundenen Platinmenge berechnet sich eine Ammoniakaufnahme von 0,0156 Grm. Die Differenz von fast

3 Mgrm. an durch directe Wägung gefundenem und aus dem gefundenen Platin berechnetem Ammoniak des patellarsauren Ammoniaks, erklärt sich leicht dadurch, dass die Poren des Ammonsalzes Ammoniak eingeschlossen enthielten *), welches durch die Salzsäure gebunden, mit bestimmt und zuviel gefunden wurde.

	NH_3		NH_3 p.C.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$C_{34}H_{19}(NH_4)O_{20}$	0,0122	0,0127	4,43	4,61
	0,0122	0,0156		5,66

0,1006 Grm. Platin entsprechen 0,0172 Grm. Ammoniak. Bringt man diese Gewichtsmenge von den 0,2096 Grm. patellarsauren Ammoniaks in Abzug, so resultiren 0,1923 Grm. angewandte Patellarsäure. Diese Gewichtsmenge verlangte zur Bildung des Salzes, $C_{34}H_{19}(NH_4)O_{20}$, 0,00851 Grm. Ammoniak, d. i. gerade die Hälfte des hier gefundenen, folglich müssen wir annehmen, dass die Säure 2 At. vertretbaren Wasserstoff besitzt und dass wir es hier mit einem Salz zu thun haben, von der Formel:

	NH_3		NH_3 p.C.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$C_{34}H_{18}(NH_4)_2O_{20}$	0,017	0,0172	8,85	8,94

Im ersten Augenblick ist der Umstand frappirend, dass, obgleich, wie ich angegeben, beide Ammonsalze auf dieselbe Weise dargestellt waren, das eine doppelt so viel Ammoniak enthält als das andere. Indess will ich hierzu bemerken, dass das Salz für die Bestimmung No. 2, Ende Juli bis Anfang August dargestellt wurde, also in den heissesten Tagen dieses Sommers, und dass der Exsiccator, in welchem es der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen war, den Sonnenstrahlen täglich während 3—4 Stunden ausgesetzt blieb, indess die zweite Darstellung in den September fällt und von directen Sonnenstrahlen kaum je getroffen wurde. Auch blieb das letztere Salz kürzere Zeit der Einwirkung des Ammoniakgases überlassen.

Wenn wir also hiernach berechtigt sind, die Zusammensetzung der Patellarsäure zu $C_{34}H_{20}O_{20}$ anzunehmen, so kann

*) Dies Salz blieb nur kürzere Zeit in dem Schwefelsäure-Exsiccator.

man sich mit Rücksicht auf das so häufig beobachtete Auftreten von Orcin, Kohlensäure und Oxalsäure, die Zersetzung beim Kochen, bei der trocknen Destillation etc. vielleicht denken wie folgendes Schema zeigt:

$$C_{34}H_{20}O_{20} + 2O = \underbrace{2(C_{14}H_8O_4)}_{\text{Orcin}} + C_4H_2O_8 + C_2O_4 + 2HO.$$

Sieht man von einer Zersetzung unter Aufnahme von Sauerstoff ab, dann würden die Elemente der Ameisensäure austreten. Obschon wir nicht erwarten können, bei einer selbst weniger complicirten Zersetzung die Ameisensäure als solche austreten zu sehen, so hätte doch das Auftreten eines Gliedes der Reihe der fetten Säuren insofern ein Analogon, als Rochleder und Held *), beim Schmelzen der Chrysophansäure mit Kalihydrat, das Auftreten von Valerian- und Capronsäure beobachtet haben wollen, und Pikroerythrin beim Kochen mit Kali Essigsäure liefert. Ferner dürfte die Annahme, dass die Zersetzung der Patellarsäure in der von mir angenommenen Weise gedacht werden kann, eine Stütze darin erhalten, dass dieselbe Silbersalze bei Gegenwart von Ammoniak verhältnissmässig leicht reducirt.

In aller Kürze will ich noch zweier Spaltungskörper der Patellarsäure gedenken. Gelegentlich der ersten erfolglosen Reinigungsversuche resultirten gelb gefärbte Waschwässer, die an der Luft schnell roth wurden.

Durch vollständiges Eindunsten derselben erhielt ich aus der jetzt blasig aufgetriebenen, dunkel rothbraun bis schwarz gefärbten Masse, durch Behandeln mit absolutem Alkohol einen leichten voluminösen, rein weissen Körper, welcher unlöslich zurückblieb. Mit wenig Wasser, worin er sich leicht löst, versetzt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, stellt er eine weisse, deutlich strahlig krystallinische Masse dar, ohne Reaction auf Lakmuspapier. Die weitere Untersuchung ergab, dass der betreffende Körper das Kalksalz einer organischen Säure sei.

Da mir nur $1\frac{1}{2}$ Grm. der betreffenden Substanz zur Verfügung standen, so gelang es nicht, die Säure zu isoliren und

*) Ann. 48, 12 aus Limpricht, organ. Chemie, p. 670.

Chlorangium Jussuffii (38 p.C.) *) und *Parmelia scruposa* (61 p.C.) das Maximum der Aschenprocente erreicht sehen.

Wenn wir in saftigen Wurzeln und Früchten, bei relativ geringem Aschengehalt ($1^1/_2$—2 p.C.), diesen auf Trockensubstanz berechnet bis auf 7 p.C. steigen sehen, wenn wir einerseits stark verholzte Organe arm finden an Asche ($^1/_{10}$ p.C.), so sehen wir bei Rinde und namentlich bei jungen Blättern die Aschengehalte bis auf 10 p.C. anwachsen. Wenn wir in den Gramineen auch noch höhere Procente finden, ja sie im Schachtelhalm bis auf 25 p.C. steigen sehen, so muss doch ein Aschengehalt von 61 p.C. frappiren.

Zwar wissen wir, dass bei geringem Wassergehalt die Flechten sich durch hohe Aschengehalte auszeichnen (5—12 p.C. gewöhnlich), trotzdem dürften mit wenigen Ausnahmen 20 p.C. selten überschritten werden.

Die Aschenanalysen haben uns ferner gelehrt, dass ausser diesen grossen Schwankungen im Aschengehalt der verschiedenen Species und Individuen des gesammten Pflanzenreichs, die einzelnen Species selbst (wie das für die Flechten oben schon angeführt), ja selbst die einzelnen Individuen Schwankungen unterliegen, bewirkt durch verschiedenes Alter, verschiedene Standorte etc., indess dürften diese für das Individuum 1 p.C. im Allgemeinen kaum übersteigen.

Die Flechten nehmen auch hier mehr oder weniger eine Ausnahmestellung ein, indem wir bei demselben Individuum und verschiedener Natur des Mediums, auf welchem die Flechte vegetirt (Fels oder Baum), Schwankungen von 2—3 p.C. nicht selten finden.

Imbricaria saxatilis **) . . .	Esche	7 p.C.
	Felsen	3,9 p.C.
Evernia prunastri ***) . . .	Birke	4,1—5 p.C.
	Sandstein	3,5 p.C.
Ramalina fraxinea †) . . .	Baum	5,1—5,2 p.C.
	Felsen	2,7 p.C.

*) Knop, die Eingangs citirte Arbeit.

**) Thompson, Lond. Edinb. et Dubl. phil. Mag. 1844, Juli, p. 39—44; im Ausz. Pharm. Centralbl. 1845, No. 8, p. 127.

***) Uloth, Flora 1861, p. 568.

†) Knop, Landwirthsch. Versuchsstationen 1865, Heft 6.

Andererseits treten auch Schwankungen auf ohne diese scharf ausgeprägten Unterschiede in der Natur des Mittels, auf dem die Pflanze gewachsen.

Cetraria islandica *) . . .	1—1,9 p.C.
Parmelia saxatilis **) . . .	3,9—6,9 p.C.
Parmelia scruposa	61 p.C. ***) 54,3—62,1 p.C. †).

Für zwei Aschenanalysen der *Parmelia scruposa* wurden die einzelnen Exemplare thunlichst von gleichen Dimensionen ausgesucht und möglichst sorgfältig gereinigt. In Bezug hierauf will ich bemerken, dass der Theil der Flechte, welcher auf dem Fels aufsitzt, welcher also theils unzersetzten Porphyr ††), theils Quarzlamellen des durch die Einwirkung der Flechtensäuren und ihrer Zersetzungsproducte einerseits, durch die Atmosphärilien und meteorischen Niederschläge andererseits zertrümmerten Quarzporphyrs, mechanisch eingeschlossen enthalten konnte, sorgfältig abgeschnitten und abgekratzt worden war. So vorbereitet zeigte die untere Seite der Flechte den fast rein grauweissen Thallus.

Wenn es nun auch nicht möglich ist, den lebenden Theil der Flechte von dem todten vollständig zu sondern, so ist dieser nicht mehr vegetative doch als zur Pflanze gehörig zu betrachten. Er besteht, wie Knop für *Chlorangium Jussuffii* nachgewiesen, im Wesentlichen aus oxalsaurem Kalk und den anorganischen Resten abgestorbener Generationen, auf deren Gebeinen gewissermaassen die heutige Generation wächst und gedeiht. Wie gesagt, eine Scheidung ist nicht möglich, der langsame Auslaugungsprocess mag den Resten der abgestorbenen Individuen einzelne ehemals zur Constitution ihrer Körper gehörige anorganische Stoffe entführt haben, die lebende jüngste Generation thut es fortwährend, indem

*) Knop, dies. Journ. **39**, 363—367 u. **40**, 384—400; im Ausz. Pharm. Centralbl. 1847, No. 26.

**) Thompson, Lond., Edinb. et Dubl. phil. Mag. 1844, Juli, p. 39—44; im Ausz. Pharm. Centralbl. 1845, No. 8, p. 127.

***) Knop, Landwirthsch. Versuchsstationen 1865, Heft 6.

†) Verfasser.

††) Fundort der *Parmelia scruposa*, der sogenannte Muldenstein bei Bitterfeld, eine nackte Quarzporphyr-Erhebung.

sie wächst und gedeiht. Eine Aschenanalyse eines solchen Complexes lebender und todter Organismen kann kein klares Bild der wahren Zusammensetzung des Körpers der lebenden Pflanze an anorganischer Materie geben. Einzelne nicht zu unterschätzende Anhaltepunkte über das Wachsthum der betreffenden Species giebt sie doch, wie auch über deren Mitwirkung und Antheil an dem Zersetzungsprocess, dem seit Jahrtausenden das härteste Felsgestein unterliegt und endlich auch weichen muss.

Wie Knop angiebt, bei der *Gyrophora pustulata* gefunden zu haben, dass da, wo dieses Gewächs auf dem Stein aufsitzt, durch die Gyrophorsäure und deren Zersetzungsproducte dieser angefressen, ja zu kleinen halbkugelförmigen Kesseln vertieft erscheint, so habe ich bei der *Parmelia scruposa*, oder besser gesagt unter ihr, den harten, dichten Quarzporphyr angefressen gefunden, bröcklicher und zersetzter, als an den oft dicht benachbarten Stellen, auf welchen die Flechtenvegetation fehlte.

Von der auf die eben angeführte Weise gereinigten Flechte wurden, wie gesagt, zwei Aschenanalysen ausgeführt. 9,7385 resp. 8,2907 Grm. der lufttrocknen Flechte wurden in einer Porcellanschale bei gelinder Hitze verkohlt, mit Wasser ausgekocht und nach dem Filtriren und Glühen des Rückstandes, der letztere mit verdünnter Salzsäure, extrahirt. Beide Filtrate wurden hierauf vereinigt, mit Salzsäure zur Trockne verdunstet, die Kieselsäure abfiltrirt und dieser Filterrückstand mit dem anderen verbunden als „Sand und Unlösliches" gewogen. In dem Filtrat wurden die Basen bestimmt. Für die Bestimmung von Schwefelsäure und Schwefel einerseits und der Phosphorsäure andererseits wurden 4,245 *) resp. 4,0967 Grm. roher Flechte mit rauchender reiner Salpetersäure wiederholt eingedunstet und mit Salpeter und reiner Soda (circa 3 Grm. Salpeter auf 20 Grm. Soda) bei gelinder Hitze in einer Silberschale weiss gebrannt. Chlor und Schwefelsäure wurden durch Extraction mit 3procentiger Salpetersäure aus neuen Antheilen der Flechte gewonnen.

*) Hierin wurden nur Schwefel + Schwefelsäure bestimmt.

	p.C. Trockensubstanz	
Sand, Kieselsäure und Unlösliches	49,105	57,126
Gesammter Schwefelgehalt als SO_3	0,892	0,994
Chlor	Spur	Spur
Phosphorsäure		0,247
Eisenoxyd	1,789	0,671
Thonerde		1,354
Kalk	2,203	1,519
Magnesia	0,140	0,093
Kali	0,171	0,152
	54,300	62,146

Die Vergleichung beider Analysen lehrt auf den ersten Blick, dass die allerdings nicht unbedeutenden Schwankungen der einzelnen Stoffe, „Sand, Kieselsäure und Unlösliches" allein, eine Differenz von 8 p.C. repräsentiren, dass also diese (siehe p. 206) nicht auf Rechnung des Theils der Flechtenasche zu setzen ist, welcher zur Bildung des Skeletts der lebenden Pflanze wirklich erforderlich ist. Lediglich dem Antheil fällt sie zur Last, welcher aus mechanischen Einschlüssen besteht, die der Wind und andere äussere Einflüsse gewissermaassen zwischen die einzelnen lebenden Individuen gedrängt und welche nach deren Absterben von der nächsten Generation überwuchert, mit den Untergegangenen gleichzeitig begraben und conservirt, d. h. gehindert wurden, von Regen- und Schneewasser weggespült zu werden.

Hieraus erklärt sich die Unmöglichkeit der Herstellung von Untersuchungsobjecten, welche vollständig frei sind von mechanischen Beimengungen, ja auch von solchen, welche, quantitativ gleiche Mengen derselben enthaltend, constant zusammengesetzte Aschen zu liefern im Stande sind. Es documentirt dieser Umstand, dass die mechanischen Einschlüsse der einzelnen Complexe lebender und todter Individuen bei jeder Kruste zum Theil anderer Natur sein können, je nach der Windrichtung, dem dieselbe ausgesetzt war und je nach dem, was eben dieser Wind ihr aus der Ferne herbeigetragen.

Die Uebereinstimmung in den Kaligehalten, die weiter unten noch schärfer hervortritt, spricht andererseits für des-

sen Abwesenheit in dem todten, quantitativ mehr variablen Theil der Flechte, wie auch für seine Abwesenheit *) in dem quantitativ so erheblich schwankenden Theile der mechanischen Einschlüsse.

Berechnet man beide Analysen auf reine Flechte, d. h. bringt man 49,105 resp. 57,128 p.C. Sand etc. in Abzug, so kommt man alsdann für den Gesammtaschengehalt zu ziemlich scharf übereinstimmenden Resultaten. Allerdings fehlt *diesem* Gesammtaschengehalt diejenige Kieselsäure, welche, wie dies angenommen werden muss, zum Körper der Flechte gehört, indess wird trotz dieses Verlustes die Gesammtziffer 9,8 resp. 10,5 immer noch etwas zu hoch gegriffen sein, da einzelne Bestandtheile der Einschlüsse den lösenden Einflüssen der Salzsäure schwerlich entgehen dürften.

	p.C. der reinen sand- etc. freien trockenen Flechte	
Schwefelsäure **)	1,697	1,697
Phosphorsäure		0,532
Eisenoxyd	3,361	1,471
Thonerde		2,970
Kalk	4,138	3,335
Magnesia	0,253	0,205
Kali	0,321	0,334
	9,770	10,544

Wenngleich hierbei sich immer noch eine Differenz von 0,7 p.C. herausstellt, so sind selbst bei Aschenanalysen höher organisirter Pflanzen, bei welchen sich reine Versuchsobjecte herstellen lassen, derartige Differenzen nicht selten.

Berechnet man indess die Resultate der Analysen auf Aschenprocente, so treten die Schwankungen der verschiedenen Stoffe recht ins Auge, während die Kaligehalte ihre Uebereinstimmung behaupten.

*) Wenigstens für in Wasser und verdünnter Salzsäure löslicher Form.

**) Das Mittel beider Bestimmungen auf das Mittel der beiden reinen Flechten berechnet.

	p.C. der Asche	
Schwefelsäure	17,367	16,093
Phosphorsäure		5,049
Eisenoxyd	34,402	13,951
Thonerde		28,171
Kalk	42,353	31,627
Magnesia	2,590	1,943
Kali	3,288	3,166
	100,000	100,000

Ich habe oben (siehe p. 208) einer Schwefelsäurebestimmung durch Extraction erwähnt. Diese hatte den Zweck, den Gehalt der Flechte an schwefelsauren Salzen, zum Vergleich mit ihrem Gesammtschwefelgehalt, zu ermitteln. Dabei stellte sich denn heraus, dass die *Parmelia scruposa* keine schwefelsauren Salze enthält, wenigstens ergab eine Extraction von circa 10 Grm. Flechte mittelst 400 C.C. 3procentiger Salpetersäure auf Zusatz von essigsaurem Baryt keinen Niederschlag.

Der Schwefel in der Schwefelsäure der Asche (siehe die Aschenanalysen) muss also in einer andern Form, in einer andern Schwefelverbindung in der Flechte enthalten sein.

Dies kann aber nicht wohl eine andere als eine Proteïnverbindung sein. Den Proteïngehalt einer Pflanze messen wir in ihrem Stickstoffgehalt, weil die Stickstoffgehalte der Classe der Proteïnkörper ziemlich constant sind, während die Schwefelgehalte erheblich schwanken.

Aufmerksam geworden durch eben diesen Schwefelgehalt und eingedenk des Umstandes, dass im hohen Norden in schlechten Jahren die Flechten selbst den Menschen als Nahrungsmittel dienen, wurden zwei Stickstoffbestimmungen der *Parmelia scruposa* vorgenommen und daraus (Gef. im Mittel 1,130 p.C. der trocknen Flechte) ein Proteïngehalt von 7,5 p.C. berechnet. Wenn unsere besten Nahrungsmittel in ihren Proteïngehalten 7,5 auch weit hinter sich zurücklassen (Erbsen 22 p.C. *), Linsen 23,8, Winterweizen 13), so finden wir im Reis denselben Proteïngehalt, während Wintergerste und Buchweizen (9 p.C.) nur wenig darüber hinausgehen.

*) Diese Werthe nach Emil Wolff. (Knop, Kreislauf des Stoffs, Bd. 1, Tab. II, p. 718.)

Die *Parmelia scruposa* wurde ferner untersucht auf ihren Gehalt an Holzfaser und Lichenin, wonach man sich ihre Zusammensetzung, der ich der Vergleichung wegen die der *Cetraria islandica* *) zur Seite stelle, folgendermaassen denken kann.

	Parmelia scruposa p.C.	*Cetraria islandica* p.C.
Lichenin	3	70
Holzfaser	9,5	16
Flechtensäure, Fett, Thallochlor . . .	3	3
Oxalsäure, Gummi, Zucker, Extract **) ***) . . .	16	8
Proteïn	7,5	3,2
Asche	54—60	1—1,9

Was die Bestimmung des Lichenins anlangt, so wurden 7 Grm. Flechte mit concentrirter Salzsäure erschöpft und im Filtrat durch absoluten Alkohol das Lichenin ausgefällt und gewogen.

Für die Holzfaserbestimmung wurden 5,7 Grm. gepulverter *Parmelia scruposa* je halbstündig mit je 200 C.C. 3procentiger Schwefelsäure, Wasser, Wasser, 3procentiger Kalilauge und Alkohol ausgekocht, schliesslich mit Aether-Alkohol gewaschen, gewogen, geglüht und aus dem Glühverlust die Faser berechnet.

Der Wassergehalt der Flechte berechnet sich zu 5 bis 5,2 p.C. der lufttrocknen Substanz.

Es wurde endlich eine Elementaranalyse der *Parmelia scruposa* vorgenommen (Angew. Subst. 1,1418 – 0,6048 = 52,969 p.C. Asche; Gef. CO_2 = 0,8195; Gef. HO = 0,3195).

Der hohe Aschengehalt hatte nämlich den Gedanken in mir angeregt, wie sich wohl die elementaren Bestandtheile der organischen Gebilde der *Parmelia scruposa* in ihren rela-

*) Knop u. Schnedermann, dies. Journ. **40**, 385.

**) Das in Wasser lösliche.

***) Nicht bestimmt.

tiven Gesammtwerthen verhalten möchten und ob den Krustenflechten nicht eine Ausnahmestellung in der Regel, welche Knop für die Kryptogamen und Phanerogamen im Allgemeinen aufstellt, einzuräumen sei.

Knop sagt nämlich (Kreislauf Bd. 1, p. 327): „Denkt man sich mit Ausnahme der Pilze, deren Zusammensetzung noch wenig erforscht ist, die Körper sämmtlicher Phanerogamen und Kryptogamen in eine Masse verschmolzen, so würde diese inclusive der Aschen folgende Zusammensetzung haben:" (1. Reihe.)

		Parm. scrup. *)	*Parm. scrup.* **)
Kohlenstoff . . .	45,0	19,57	37,39
Wasserstoff . . .	6,5	3,11	5,94
Stickstoff	1,5	1,13	2,14
Sauerstoff	42,0	23,22	44,38
Asche	5,0	52,97	10,15
	100,0	100,00	100,00

Eine Vergleichung der für *Parmelia scruposa* gefundenen Werthe mit den von Knop angegebenen, zeigt für Kohlenstoff ein minus von 25,43 resp. 7,61 p.C., während Knop der Ansicht ist, dass von der obigen Durchschnittszusammensetzung der Kohlenstoff in „speciellen Fällen" in den verschiedenen einzelnen Organen nicht leicht um mehr als 3 p.C. abweichen würde (a. a. O. p. 328).

Wenn nun auch ein Uebergewicht von 47,97 resp. 5,15 über den Durchschnittsaschengehalt ein entsprechendes Sinken eines oder aller übrigen organischen Elementarstoffe nothwendig zur Folge haben muss, so konnte sich vielleicht eine Uebereinstimmung mit den obigen mittleren Werthen dadurch erreichen lassen, dass man diese sowohl als die für *Parmelia scruposa* gefundenen auf aschenfreie Substanz umrechnet.

---

*) Berechnet auf rohe Flechte.

**) Berechnet auf Flechte — 42,82 Sand, Unlösliches etc. Es wurde hier ein Aschengehalt von 10,15 p.C. angenommen, das ist der aus den beiden Aschenanalysen (p. 209) gefundene mittlere Werth exclus. Sand, Unlösliches etc.

	Aschenfreie berechnete Substanz		
	Knop's Durchschnittswerthe	*Parmelia scrup.*	*Chlorangium Juss.*
Kohlenstoff . . .	47,37	41,620	42,0
Wasserstoff . . .	6,84	6,611	6,2
Sauerstoff . . .	44,21	49,388	49,4
Stickstoff . . .	1,58	2,381	2,4
	100,00	100,00	100,00

Da auch hier Wasserstoff und Stickstoff die von Knop als gewöhnlich angegebene Grenze nicht überschreiten (± 2 resp. — 0,5 bis + 3 p.C.), während der Kohlenstoff eine Differenz von 5,75 zeigt (gewöhnlich ± 3 p.C.), so dürfte der *Parmelia scruposa* im Besonderen eine Ausnahmestellung einzuräumen sein. Da auch die von Knop bei *Chlorangium Jussuffii* gefundenen Werthe für die Elementarzusammensetzung dieser Krustenflechte, bei grosser Uebereinstimmung mit den von mir für *Parmelia scruposa* gegebenen, eine Differenz von — 5,37 p.C. zeigen, so kann man wohl annehmen, dass, soweit wenigstens unsere Erfahrungen reichen, die Krustenflechten sich im Vergleich mit den übrigen Phanerogamen und Kryptogamen durch wesentlich niedrigere Kohlenstoffgehalte auszeichnen.

XXXV.

Zur Kenntniss der Citronensäure.

H. Kämmerer hat eine Anzahl citronensaurer Salze untersucht, die grossentheils schon früher dargestellt waren und theilt darüber folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 294).

Das *Natronsalz*, dessen Krystallform Heuser genau beschrieben, wird zuweilen in feinen seidenartigen Nadeln erhalten; diese besitzen aber dieselbe Zusammensetzung wie die grossen Krystalle, nämlich nach Heldt $2Na_3(\Theta_6H_5\Theta_7) + 11H_2\Theta$ *).

*) In den nachstehenden Formeln haben wir uns an die alten Atomgewichte (O = 8, H = 1, Ca = 20 u. s. w.) angelehnt und die neuerdings auch vom Hrn. Vf. gewählten Ca = 40, C = 12 u. s. w. mittelst Durchstreichung des Symbols angedeutet. D. Red.

Das *Kalksalz* erscheint zwar schon nach der Fällung mikroskopisch krystallinisch, wird es aber noch viel deutlicher, wenn es mit viel Wasser auf dem Wasserbad lange erhitzt wird. Die langen durchsichtigen Nädelchen haben, wie das amorphe Salz, die Zusammensetzung $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$.

Das *Barytsalz* existirt in mehreren Sättigungsstufen. — Das gewöhnlich durch Wechselzersetzung amorph fallende Salz, $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$, geht durch Erwärmen mit Wasser in dünne Nadeln über, $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$. Wird dieses Salz lange Zeit mit viel Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, so verliert es noch mehr Krystallwasser und geht in mikroskopische klinorhombische Prismen über, die verhältnissmässig gross und gut gekennzeichnet auftreten, wenn man das Erhitzen bei 120° vornimmt. Die glasglänzenden Krystalle, $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7H_2O$, sind in Wasser völlig unlöslich, können bis 100° ohne Gewichtsverlust, bis 250° ohne chemische Zersetzung erhitzt werden und gehen zwischen 280 und 300° vollständig in aconitsaures Salz über. Weiterhin zersetzen sie sich wie sonst die Citronensäure unter bekanntem Geruch. Die charakteristische Krystallform und Unlöslichkeit des Salzes machte es sehr geeignet, aus neutralen citronensauren Salzen dasselbe auszufällen und auf diese Weise höchst geringe Mengen Citronensäure als Beimengung anderer Säuren zu entdecken.

Das diesem Salze analoge von Berzelius und Heldt, $Ba_5H_2(C_6H_5O_7) + 7H_2O$, konnte der Vf. auf keine Weise erhalten, wenn er Heldt's Vorschrift befolgte, dagegen leicht und in besonders grossen schönen Krystallen, wenn das dreibasige Salz mit Essigsäure gelöst und concentrirt wird, auch bildete es sich durch Vermischen von essigsaurem Baryt mit Citronensäure und Digeriren des Niederschlags auf dem Wasserbade. Dieses Salz geht schon bei 235° in aconitsauren Baryt über.

Das *Strontiansalz* fällt durch Wechselzersetzung kalter Lösungen nicht sogleich, sondern erst beim Umrühren als weisser amorpher Niederschlag. Kochende Lösungen vom Natroncitrat und Chlorstrontium vermischt geben sogleich

einen Niederschlag, der theilweis krystallinisch ist, theilweis aus Klümpchen besteht. Dieses im Wasserbad erhitzte Salz hat die Zusammensetzung nach Heldt $Sr_3(C_6H_5O_7) + 5H_2O$.

Citronensäure mit gewissen Mengen Strontianacetat und Wasser erwärmt, giebt einen anfangs amorphen, dann in klinorhombischen Tafeln auftretenden Niederschlag von $2(Sr_2C_6H_4O_7) + Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 11H_2O$ oder $Sr_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 11H_2O$, der in concentrirter Essigsäure zum Theil unlöslich bleibt, zum Theil sich löst und beim Verdunsten als $2(Sr_7H_2(C_6H_4O_7)_4) + 5H_2O$ amorph wieder ausscheidet.

Das *Kupfersalz* ist nur als vierbasisches bekannt. Ausser auf die bekannte Weise gewinnt man es beim Erwärmen von 1 Mol. des dreibasigen Natroncitrats mit 2 Mol. $CuSO_4$. Es fällt sogleich als grüner Niederschlag. Vermischt man heisse Lösungen von gleichen Molekülen der genannten Salze zusammen, so dass das Citrat in das Kupfersalz eingetragen wird, so entsteht gleich oder nach Reiben mit dem Glasstabe Fällung, wenn auch noch nicht die ganze Menge Citrat eingetragen ist, verfährt man aber umgekehrt, so entsteht erst der Niederschlag, wenn alles Kupfersalz zugesetzt worden. Die Umsetzung geschieht so: $2CuSO_4 + Na_3H(C_6H_4O_7) = Cu_2(C_6H_4O_7) + Na_2SO_4 + NaHSO_4$.

Das vierbasische Kupfersalz entsteht auch beim Erhitzen von essigsaurem Kupfer mit der dazu nöthigen Menge Citronensäure in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser bei 100°. Beide Thatsachen sind nach dem Vf. die schlagendsten Beweise, dass das 4basische das normale Salz der Citronensäure sei. Dasselbe besteht aus $2(Cu_2 . C_6H_4O_7) + 5H_2O$, wird unter Wasserverlust bei 100° blau, bei 160° olivengrün und wasserfrei und zersetzt sich wenig darüber unter Verpuffung.

Das *Bleisalz* verhält sich, wie Berzelius angiebt. Der Vf. fügt noch hinzu: wenn der ausgewaschene Niederschlag im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser bis 120° erhitzt wird, zersetzt er sich in ein saures lösliches und ein basisches unlösliches Salz, letzteres schmilzt und erstarrt krystallinisch.

Wässerige Lösungen von Citronensäure und Bleizucker in dem Verhältniss von $C_6H_8O_7$ zu $1\frac{1}{2}Pb(C_2H_3O_2)_2$ kalt vermischt geben einen amorphen Niederschlag, der auf dem

Wasserbad mit der Flüssigkeit digerirt, krystallinisch wird. Schöne klinorhombische Prismen entstehen, wenn der unausgewaschene Niederschlag mit concentrirter Essigsäure im Wasserbade erhalten wird. Das Präparat besteht in beiden Fällen aus $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 3H_2O$.

Das *Zinksalz* erhält man sowohl nach Heldt's Angabe, wie auch durch Vermischen des Natroncitrats mit Zinkvitriol in warmer Lösung. Es ist undeutlich krystallinisch und hat Heldt's Formel. — Beim Vermischen von Citronensäure mit essigsaurem Zink entsteht ein schleimiger Niederschlag, der nicht krystallinisch wird und sich nicht filtriren lässt.

Das *Cadmiumsalz*. Wenn in heisse Lösung von Cadmiumvitriol eine ebensolche von Natroncitrat gegossen wird, entsteht erst ein bleibender Niederschlag bei dem Verhältniss von $Na_3\overline{C}i : 1^1/_2 CdSO_4$. Derselbe ist amorph, wird mit seiner Flüssigkeit auf dem Wasserbad weich und hierauf krystallinisch, löst sich nicht in Wasser und besteht aus $2Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. — Durch Wechselzersetzung von Na_3Ci und $CdSO_4$ bereitet wird der Niederschlag nach einiger Zeit krystallinisch und besteht aus $Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + 10H_2O$. Er schmilzt nicht mehr unter Wasser wie der amorphe.

Das *Magnesiasalz*. Wenn Citronensäure kochend mit kohlensaurer Magnesia gesättigt wird, giebt das Filtrat beim Verdunsten eine an den Gefässwänden haftende Salzmasse von der Zusammensetzung:

$$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + Mg_2C_6H_4O_7 + 8H_2O.$$

Erhitzt man $2MgSO_4$ mit $Na3\overline{C}i$ in zugeschmolzenem Rohr auf 120°, so vertauscht die Flüssigkeit ihre neutrale Reaction mit einer sauren, aber die beiden neu entstandenen Salze lassen sich nicht von einander trennen; denn wenn man eindampft und mit Wasser auszieht, so reagirt letzteres wieder neutral und der Rückstand enthält ein neues dreibasiges Salz, $Mg_3(C_6H_5O_7) + 9H_2O$, welches in grossen 6seitigen Prismen mit Pyramide krystallisirt und auch durch Kochen weingeistiger Lösungen von Citronensäure und essigsaurer Magnesia dargestellt werden kann. Es löst sich dieses Salz völlig in heissem Wasser und giebt beim Verdampfen schiefe Prismen von anderem Wassergehalt: $2Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 11H_2O$.

Das *Manganoxydulsalz.* Wenn $2MnSΘ_4$ mit $Na_3\bar{C}i$ in gewisser Concentration erhitzt werden, scheidet sich ein gelblicher krystallinischer Niederschlag des zweibasigen Salzes Heldt's aus. Es entsteht auch durch Erhitzen von essigsaurem Manganoxydul und Citronensäure in den angegebenen Aequivalent-Verhältnissen. Aber die Zusammensetzung unterscheidet sich von Heldt's Salz durch einen Mindergehalt von Wasser und ist $= 2MnH_2(Є_6H_4Θ_7) + H_2Θ$.

Das bisher unbekannte *dreibasige* Salz, $Mn_3H_2(Є_6H_4Θ_7)_2 + 9H_2Θ$, entsteht beim Erhitzen der Lösungen von Citronensäure und essigsaurem Mangan im Verhältniss:

$$1\bar{C}i : 1\frac{1}{2}Mn(Є_2H_3Θ_2)_2.$$

Es bildet Pulver und Rinden von mikroskopischen Prismen und rosenrother Farbe, die höchst auffallende Eigenschaften besitzen. Längere Zeit auf 130° erhitzt, verliert das Salz nicht blos sein Krystallwasser, sondern auch mehr Wasser und geht in aconitsaures über. Erhitzt man es dann noch längere Zeit auf 150°, so verpufft es, während es sonst bis 210° unzersetzt erhitzt werden kann.

Eine Verbindung von drei- mit vierbasigem Salz,

$$Mn_3(Є_6H_5Θ_7)_2 + Mn_2(Є_6H_4Θ_7) + 15H_2Θ,$$

entsteht sowohl wenn die Mutterlauge des vorigen Salzes, als auch wenn die mit kohlensaurem Mangan kalt gesättigte Citronensäure eingedampft wird. Im ersten Fall giebt die braune zähe Masse, in Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, eine zähe nach langer Zeit krystallisirende Masse, im zweiten Fall krystallisirt das Salz aus der syrupdicken braunen Lösung in mikroskopischen Tafeln. Wenn die zuerst erwähnte zähe Masse in viel Wasser gelöst und längere Zeit im Wasserbad erhitzt wird, so scheidet sich ein neues krystallinisches Salz aus, welches ebenfalls aus einer Verbindung des drei- und vierbasigen besteht:

$$Mn_3(Є_6H_5Θ_7)_2 + 2Mn_2(Є_6H_4Θ_7) + 18H_2Θ.$$

Dieses zersetzt sich bei 150° sogleich vollständig.

Auf dem Wasserbad erwärmte Citronensäurelösung mit kohlensaurem Mangan gesättigt, liefert eine unlösliche mikroskopisch krystallinische Masse des Heldt'schen zweibasigen Salzes. Aber beim Sättigen in Kochhitze können das

dreibasige, so wie die Verbindungen dieses mit dem vierbasigen Salz entstehen, je nach den Verhältnissen. Ist die zuletzt erwähnte Verbindung (1 Mol. 3 + 2 Mol. 4bas. Salz) entstanden — wobei alles Mangan in Lösung ist — dann hat die Lösung eine tiefrothe Farbe und man kann aus ihr theils durch Krystallisation, theils durch Erwärmen mit Wasser (siehe oben) die betreffenden Salze abscheiden. Was in den letzten Mutterlaugen bleibt, scheint das reine vierbasige Salz zu sein.

Das *Silbersalz* zersetzt sich mit wenig Wasser in der Kochhitze leicht, namentlich wenn in concentrirtem Ammoniak das Salz gelöst war. Fast die ganze Citronensäure geht in Gestalt flüchtiger Producte verloren und es hinterbleibt nur wenig eines erstarrenden Ammoniaksalzes.

Der Vf. zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse:

Die Citronensäure ist nicht eine dreibasige Säure, sondern es sind mehr als 3 At. H in ihr ersetzbar, zunächst ein 4tes, welches weniger leicht als die anderen 3 verdrängbar ist. Aber in den Bleisalzen von Berzelius und Heldt sind sogar 5 und 6 At. H ersetzt.

Alle Salze enthalten, wenn man keine Bruchtheile von Wassermolekülen ($H_2\Theta$) annehmen will, mindestens $2\mathrm{E}_6H_5\Theta_7$, einige derselben 3 und andere sogar 4 solcher Citronensäurereste. Man sehe die verschiedenen Barytsalze. Es scheint darin die Citronensäure in eigenthümlicher Condensation aufzutreten.

Ein principieller Unterschied in der Ersetzungsweise der verschiedenen H-Atome ist nicht nachweisbar und es scheint daher noch unentschieden, wie vielbasig die Säure zu nennen sei. Der Vf. wird versuchen, in den dreibasigen Salzen noch mehr H-Atome durch Alkoholradicale zu ersetzen.

XXXVI.

Einwirkung des Natriums auf Aetherarten.

Ueber diesen Gegenstand theilt A. Wanklyn Folgendes mit (Chem. News. 18, Nr. 458, p. 121 u. 143, 1868).

Wenn *Natrium* mit *Essigäther* bis 100° erwärmt wird, so entwickelt sich kein Gas, falls nicht der Aether durch Alkohol verunreinigt ist.

Geschieht dasselbe mit *essigsaurem Amyläther*, oder mit *valeriansaurem* oder *buttersaurem Aethyläther*, so ist das Ergebniss ein Gleiches, niemals tritt freier Wasserstoff auf. So wie die fetten Säuren in ihren Aetherarten, so scheinen sich auch die aromatischen zu verhalten, wenigstens gab benzoësaurer Aethyläther mit Natrium kein Gas.

Die Erklärungsweisen von Geuther, Frankland und Duppa sind deshalb nicht zutreffend, denn diese nehmen die Entwicklung von Wasserstoff an. Es ist dies um so auffallender, als schon vor langer Zeit Löwig und Weidmann den Verlauf der Einwirkung richtig beschrieben haben, und wird nur dadurch erklärlich, dass sie die etwa von ihnen beobachtete Entwicklung von Wasserstoff nicht in Beziehung zu dem angewandten Natrium quantitativ ermittelten und der möglichen Verunreinigung des Aethers durch Alkohol keine Rechnung trugen.

Von den bei genannter Einwirkung auf Essigäther entstehenden Producten ist eins isolirt und von Geuther wie von Frankland und Duppa übereinstimmend mit der Formel, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$, belegt worden, ersterer nennt es äthylendimethylencarbonsaures Natron und stellte auch andere Verbindungen desselben mit schweren Metallen, Alkoholradicalen und Wasserstoff dar, letztere nannten es *ethylic-sodacetonecarbonate* und stellten die Aethylverbindung desselben dar.

Der Vf. hat über die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung eine gleiche Ansicht, wie über das Product von der Einwirkung des Natriums auf Baldrianäther, er betrachtet sie nämlich als Triacetyl-Natrium, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{Na}$, und stellt für ihre Entstehung diese Gleichung auf:

$$3\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\Big\} O\right) + Na_4 = 3\left(\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\Big\} O\right) + \begin{matrix}Na\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\Big\}.$$

Essigäther — Aethernatron — Triacetylnatrium

Damit stimmen seine quantitativen Versuche überein, insofern nach Zersetzung des Products mit Wasser und Ermittelung derjenigen Mengen Natrium, die als Aetznatron und essigsaures Salz anwesend waren, die Differenz zwischen diesen und der ursprünglich angewandten Menge Natrium diejenige Menge ergab, die in dem Triacetylnatrium sich befand. In Aequivalenten verhielt sich das summarisch angewandte Natrium zu dem im Triacetyl-Natrium befindlichen = 4 : 1.

Ob in dem Triacetyl-Natrium das Natrium als dreiwerthig zu betrachten oder die Verbindung so zu schreiben

sei: $\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3\\OO\\C_2H_3\\Na\end{matrix}$, scheint der Vf. als offene Frage hinzustellen.

Die schon von Löwig und Weidmann (dies. Journ. **20**, 414) angegebene Zersetzung des ameisensauren Aethyläthers durch Natrium hat der Vf. ebenfalls wiederholt und bestätigt ihren Verlauf vollkommen, trotz des neuerlichen Widerspruchs von Seiten E. Greiner's (Arch. d. Pharm. **130**, 61). Es entwickelt sich in der That nur Kohlenoxyd, und zwar auf 1 Aeq. Natrium mehr als 3 Mol. Kohlenoxyd. Es wurde ferner festgestellt, dass Aethernatron allein ebenfalls Kohlenoxyd aus dem Ameisenäther frei macht, ferner, dass ein Gemenge von Alkohol und Ameisenäther kein Wasserstoffgas entwickelt, wenn zu ihm Natrium gesetzt wird.

Demnach müssen zwei Phasen bei der Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther unterschieden werden: die erste ist die Bildung des Aethernatrons, die zweite die Zersetzung des Ameisenäthers in Alkohol und Kohlenoxyd durch das Aethernatron. Und wenn diese Wechselwirkung analog der zwischen Natrium und Essigäther ist, so lassen sich folgende Gleichungen als wahrscheinlich aufstellen:

$$3\left(\begin{matrix}\text{ƟHƟ}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\end{matrix}\Big\}\text{Ɵ}\right) + \text{Na}_4 = \underset{\text{Triformyl-Natrium}}{\underbrace{\begin{matrix}\text{Na}\\ (\text{ƟHƟ})_3\end{matrix}}} + 3\begin{matrix}\text{Na}\\ (\text{Ɵ}_2\text{H}_5)\end{matrix}\Big\}\text{Ɵ}.$$

Ameisenäther Triformyl-Natrium

Wahrscheinlich zersplittert das Natriumtriformyl in Kohlenoxyd und Methyloxyd-Natron: $(\text{ƟHƟ})_3\text{Na} = 2\text{ƟƟ} + \text{ƟH}_3\text{NaƟ}$, und die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Ameisenäther mag diese sein:

$$\begin{matrix}\text{ƟHƟ}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\end{matrix}\Big\}\text{Ɵ} + \text{H}_4 = \underset{\text{Methylalkohol}}{\underbrace{\text{ƟH}_4\text{Ɵ}}} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{\underbrace{\text{Ɵ}_2\text{H}_6\text{Ɵ}}}.$$

Jedenfalls verdankt wohl die grösste Menge des Kohlenoxyds ihre Entstehung der Zersetzung des Ameisenäthers durch das Aethernatron.

Der Vf. urgirt auf Grund der bisher aufgezählten Thatsachen seine schon vor langer Zeit vorgebrachten Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten (dies. Journ. **94**, 259, 263) und erwähnt, dass er in einem von dem Verwaltungsrath der chemischen Gesellschaft unterdrückten Aufsatz (aus 1864) die Zerspaltung des Oxaläthers durch Natrium in kohlensauren Aether und Kohlenoxyd, die Ettling und nach ihm Dittmar bewerkstelligten, auf Grund der Gleichung vorausgesagt habe:

$$2\left(\begin{matrix}\text{Na}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{Ɵ}\end{matrix}\right) + \begin{matrix}\text{Ɵ}_2\text{Ɵ}_2\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{Ɵ}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{Ɵ}\end{matrix} = \begin{matrix}\text{ƟƟ}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{Ɵ}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{Ɵ}\end{matrix} + 2\left(\begin{matrix}\text{Na}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{Ɵ}\end{matrix}\right) + \text{ƟƟ}.$$

Natrium und Oxalyl tauschen sich aus, das freie Oxalyl zerfällt in Carbonyl und Kohlenoxyd. Analog ist die Wechselwirkung zwischen Aethernatron und Ameisenäther:

$$\begin{matrix}\text{Na}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\text{Ɵ}\end{matrix} + \begin{matrix}\text{ƟƟH}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\end{matrix}\Big\}\text{Ɵ} = \begin{matrix}\text{H}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\end{matrix}\Big\}\text{Ɵ} + \begin{matrix}\text{Na}\\ \text{Ɵ}_2\text{H}_5\end{matrix}\Big\}\text{Ɵ} + \text{ƟƟ}.$$

Natrium und Formyl tauschen sich aus, das freie Formyl zersplittert in Wasserstoff und Kohlenoxyd.

XXXVII.

Ueber Nitroxyphenylschwefelsäure und Dichloroxyphenylschwefelsäure.

Diese beiden Substitutionsproducte sind jüngst von Kolbe und Gauhe durch directe Methoden aus der Oxyphenylschwefelsäure dargestellt worden (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 71).

Gleiche Gewichte trocknen oxyphenylschwefelsauren Kalis und Salpeters, innig verrieben, wurden mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Beginn von Gasentwicklung erhitzt und dann sich selbst überlassen. Die Menge der Schwefelsäure ($\dot{H}\dddot{S}$) betrug so viel als der Salpeter und war mit der 5fachen Menge Wassers verdünnt.

Der gelbe Krystallbrei des nitroxyphenylschwefelsauren Kalis wird mit Wasser, dann Alkohol und Aether gewaschen und durch wiederholte Krystallisation gereinigt.

Man darf bei dieser Bereitung nur oxyphenylschwefelsaures Kali anwenden, welches durch Erhitzen von gleichen Gewichten englischer Schwefelsäure und krystallisirter Phenylsäure auf 100° und Absättigung mit Kali erhalten ist, denn die bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Oxyphenylschwefelsäure giebt bei der Nitrirung ihres Kalisalzes eine dicke Flüssigkeit.

Das *Kalisalz*, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4).S_2O_4.O.KO$, bildet gelbe sternförmig gruppirte Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Nitrophenylschwefelsäure, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4)(S_2O_4).HO$, erhält man durch Zersetzung des vorigen Salzes mit äquivalenter Menge verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit absolutem Alkohol. Sie krystallisirt im Exsiccator in kurzen farblosen zerfliesslichen Prismen. Sie giebt analog der Milchsäure zwei Reihen Salze, von denen die eine, $C_{12}H_3RO_2(NO_4)(S_2O_4)O.RO$, aus alkoholischer oder neutraler Lösung, die andere, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4)(S_2O_4)O.RO$, aus saurer krystallisirt.

Das *Kupfersalz*, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4)(S_2O_4)O.CuO$, hinter-

bleibt beim Verdampfen als gelbgrüne und röthlich krystallinische Masse.

Das *Bleisalz*, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4)(S_2O_4)O . PbO$, krystallisirt in kurzen dicken gelben Prismen.

Das *Barytsalz*, $C_{12}H_3(BaO_2)(NO_4)(S_2O_4)O . BaO$, giebt verdampft orangerothe undeutliche Krystalle, die bei 100° noch 4HO enthalten.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{12}H_3(NH_4O_2)(NO_4)(S_2O_4)O . NH_4O$. In Wasser leicht lösliche bräunlichgelbe Prismen.

Dichloroxyphenylschwefelsäure, $C_{12}H_2(HO_2)Cl_2(S_2O_4)O . HO$. Man übergiesst ein inniges Gemisch von 10 Th. oxyphenylschwefelsaurem Kali und 3 Th. chlorsaurem Kali mit 22 Th. roher Salzsäure, worauf nach kurzer Zeit Reaction eintritt und eine breiartige Krystallmasse sich absetzt.

Diese von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, stellt das

Kalisalz, $C_{12}H_3(HO_2)Cl_2(S_2O_4)O . KO$, in weissen glänzenden Schuppen dar, die in kaltem Wasser nicht leicht sich lösen. Aus diesem wird auf entsprechende Weise, wie oben bei der Nitrosäure angegeben wurde, die gechlorte Säure abgeschieden.

Die Dichloroxyphenylschwefelsäure krystallisirt im Vacuo in farblosen rhombischen Tafeln oder Säulen, die leicht zerfliessen, und giebt zwei Reihen von Salzen (siehe oben).

Das *Barytsalz*, $C_{12}H_2(BaO_2)Cl_2(S_2O_4)O . BaO + 4\dot{H}$, setzt sich in weissen Krystallkrusten ab.

XXXVIII.

Ueber Methintrisulfonsäure.

Diese Säure ist das Anfangsglied einer neuen Reihe von Säuren, welche, wie Kolbe schon vor einiger Zeit vermuthet hatte, den Tricarbonsäuren entsprechen würden. Dr. M. Theilkuhl gelangte zufällig zu derselben, indem er in der Absicht, Glykokoll künstlich darzustellen, methyloxydschwe-

felsauren Kalk mit grossem Ueberschuss rauchender Schwefelsäure behandelte (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 134).

Nach langer Digestion im Wasserbade wurde die verkohlte Masse mit Wasser gekocht, um Methyloxydschwefelsäure völlig zu zerstören, hierauf mit kohlensaurem Blei neutralisirt, im Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und eingedampft. Es resultirte ein schön krystallisirtes Kalksalz von folgender Zusammensetzung, bei 120° getrocknet

		Ber.
C	3,59	3,62
H	1,05	0,91
S	29,51	29,00
Ca	17,90	18,13
O	47,95	48,34

entsprechend der Zusammensetzung $(C_2H)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6Ca_3 + 2\dot{H}$.

Das Salz verlor bis 120° C. erhitzt 21,8 p.C. Wasser, war aber damit noch nicht wasserfrei, sondern gab bis 180° C. noch 4,2 p.C. ab, was $2\dot{H}$ entspricht. In Summa also enthält das Salz $12\dot{H}$.

Die Analyse des völlig entwässerten Kalksalzes gab darauf folgende mit der Berechnung gut stimmende Zahlen:

	Ber.	Gef.
C	3,85	3,83
H	0,54	0,32
S	30,63	30,67
Ca	19,00	19,17
O	—	46,01

Demnach hat die Säure die Zusammensetzung

$$(C_2H)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6H_3.$$

Die einzelnen Phasen für die Entstehung derselben sind noch nicht genügend klar. Wahrscheinlich entsteht aus Methyloxydschwefelsäure zuerst Oxymethylsulfonsäure, daraus Oxymethylendisulfonsäure und aus dieser durch Einwirkung schwefliger Säure die neue Trisulfonsäure

$$C_2\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_4H_2 + S_2O_4 = C_2H\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6H_3.$$

Dabei bildet sich das bivalente Oxymethylen in das trivalente Radical (C_2H) um, welches der Vf. *Methin* nennt. Die etwa existirenden höheren Homologen würden dann die Namen Aethin, Propin, Butin etc. bekommen.

Methintrisulfonsaurer Kalk ist leicht in Wasser, weniger in verdünntem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol löslich. Entwässert ist das Salz sehr beständig und wird durch Salpetersäure und Kalibichromat nicht oxydirt.

Das *Barytsalz,* durch Wechselzersetzung aus dem vorigen dargestellt, scheidet sich in feinen glänzenden Blättchen aus, die bei 100° C. 6 At., bei 200° noch 3 At. Wasser verlieren, also aus $(C_2H)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6Ba_3 + 9\dot{H}$ bestehen. Es löst sich in kochendem Wasser und verdünnter siedender Salzsäure und krystallisirt daraus in Nadeln oder Blättern von obiger Zusammensetzung.

Das *Kalisalz* krystallisirt in kleinen glänzenden harten Prismen $(C_2H)\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_6K_3 + 2\dot{H}$, die bei 100° ihr Wasser verlieren.

Das *Bleisalz* ist ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag, der 5 At. Bleioxyd enthält. Aus ihm wurde die

Methintrisulfonsäure mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Die zuletzt im Wasserbade über Schwefelsäure erkaltende concentrirte Lösung setzt lange schöne Nadeln ab, leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. An der Luft zerfliesslich. Sie ist eine sehr starke Säure, deren Salze sehr beständig sind, das Baryt- und Bleisalz schwer löslich und aus salzsaurer salpetersaurer Lösung sich ausscheidend.

Bei dem Versuch, durch Erhitzen des Acetonitrils mit rauchender Schwefelsäure die Methintrisulfonsäure zu bereiten, erhielt der Vf. nur Methylendisulfonsäure.

Der Vf. erwartet, dass so wie Essigschwefelsäure durch

lange Digestion mit rauchender Schwefelsäure in Disulfometholsäure übergeht, wahrscheinlich auch aus der Bernsteinschwefelsäure, $3\dot{H}.(C_4H_3)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_3$, die noch vorhandenen 2 At. C_2O_2 durch S_2O_4 substituirbar sein werden.

XXXIX.

Ueber die Constitution der Beryllerde.

Von

Georg Klatzo *).

Das mir zur Verfügung stehende Material war der Beryll von Limoges. Zur Gewinnung der Beryllerde wählte ich die von Joy **) angegebene Methode.

Höchst fein gepulverter und geschlämmter Beryll wurde mit dem Dreifachen seines Gewichts kohlensauren Kalis in einem hessischen Tiegel innig gemengt so lange im Sefström'schen Ofen erhitzt, bis die Masse vollkommen geschmolzen, darauf ausgegossen, erkaltet, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure und Unlöslichmachung der Kieselsäure schwach erhitzt, in siedendem, mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wasser gelöst und die unlösliche Kieselsäure auf einem Filter gesammelt; das so erhaltene Filtrat wurde soweit in einer Porcellanschale abgedampft, bis sich eine Salzkruste zu bilden begann, 24 Stunden hindurch zum Auskrystallisiren hingestellt, alsdann die gebildeten, fast die ganze Menge der Thonerde enthaltenden Alaunkrystalle von der Mutterlauge entfernt, diese nochmals in Wasser gelöst, abgedampft, abermals zum Auskrystallisiren gestellt, die nunmehr resultirende Mutterlauge vereint mit der ersteren in

---

*) Im Auszuge aus der zur Erlangung der Würde eines Magisters der Pharmacie an der Universität Dorpat verfassten Dissertation unter gleichem Titel. Dorpat 1868.

) Dies. Journ. **92, 229.

eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon gegossen und unter häufigem Umschütteln 10 Tage hindurch stehen gelassen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Digestion nicht länger als höchstens 10 Tage dauere, da ich bei der nochmaligen Wiederholung dieser Arbeit und längerem Digeriren einen bedeutend geringeren Gehalt an kohlensaurer Beryllerde bekam. Beim näheren Eingehen auf diesen Gegenstand stellte es sich heraus, dass eine concentrirte Lösung von Beryllerde in kohlensaurem Ammon beim längeren Stehen successive dieselbe als basisch-kohlensaure Beryllerde wieder ausscheidet.

Das nach der Digestion mit kohlensaurem Ammon unlöslich Zurückgebliebene wurde auf einem Filter gesammelt, nochmals mit kohlensaurem Ammon und dann mit Kalilauge digerirt. Das in Kalilauge Unlösliche war das Eisenoxyd.

Die Beryllerde wurde als basisch-kohlensaure aus der mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnten Auflösung derselben in kohlensaurem Ammon durch Kochen ausgeschieden, auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Angegebene Methode verfolgend, ergaben 500 Grm. in Arbeit genommenen Beryllpulvers 131,68 Grm. basisch-kohlensaures Beryllerdehydrat, die ungefähr nach Schaffgotsch's Analyse*) 62,55 Grm. Beryllerde = 12,51 p.C. entsprechen.

Zur genaueren quantitativen Bestimmung des vorliegenden Materials wurde die von Berzelius zur Aufschliessung und Trennung vorgeschlagene Methode gewählt**), da solche beim Arbeiten in kleinerem Maassstabe bei weitem schneller zum Ziele führt. Die Aufschliessung geschah gleichfalls durch kohlensaures Kali. Die geschmolzene oder doch stark zusammengesinterte Masse wurde zugleich mit dem Tiegel in einer Platinschale mit Wasser befeuchtet, dann Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschusse zugesetzt, wodurch die Beryllerde, die Thonerde und das Kali in Chloride verwandelt und aufgelöst wurden. Die Lösung wurde darauf

---

*) Pogg. Ann. **50**, 183.

) Schweigg. Journ. **15, 296.

zur Trockne abgedampft, um die Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen, der trockne Rückstand mit Salzsäure angefeuchtet, mit Wasser übergossen und erwärmt, wobei die Kieselsäure ungelöst blieb, die Chloride vom Beryllium, Aluminium, Eisen und Kalium in Auflösung kamen. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung fällte ich mittelst Ammoniak die Thonerde, die Beryllerde und das Eisenoxyd gemeinschaftlich, wusch den Niederschlag sorgfältig mit heissem Wasser aus, löste ihn in wenig Salzsäure, setzte diese Lösung zu einer concentrirten Auflösung von Chlorammonium, fällte durch hinzugesetztes Ammoniak, kochte so lange unter stetem Ersatze des verdampfenden Wassers, bis durch salpetersaures Quecksilberoxydul kein entweichendes Ammoniakgas mehr nachgewiesen werden konnte, filtrirte möglichst schnell und wusch den erhaltenen Rückstand mit heissem Wasser aus. Aus dem Filtrate bestimmte ich die Menge der gelösten Beryllerde nach dem Verdünnen mit vielem Wasser durch Schwefel-Ammonium. Der eisenhaltige Rückstand wurde mit concentrirter Kalilauge behandelt, worin sich die Thonerde löste, das Eisenoxyd aber als ungelöst zurückblieb. Die thonerdehaltige Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und aus derselben mit Ammoniak die Thonerde gefällt. 2,7360 Grm. Beryll ergaben:

		in 100 Th.
Kieselsäure	1,8599 Grm.	67,98 Th.
Thonerde	0,4793 „	17,52 „
Beryllerde	0,3746 „	13,69 „
Eisenoxyd	0,0063 „	0,23 „

3,1242 Grm. Beryll ergaben:

		in 100 Th.
Kieselsäure	2,1115 Grm.	67,59 Th.
Thonerde	0,5508 „	17,63 „
Beryllerde	0,4296 „	13,75 „
Eisenoxyd	0,0097 „	0,31 „

also im Mittel:

Kieselsäure . . .	67,78 p.C.
Thonerde . . .	17,57 „
Beryllerde . . .	13,72 „
Eisenoxyd . . .	0,27 „
Verlust	0,66 „

Zur Verfolgung des mir vorgestreckten Zieles concentrirte ich meine Aufmerksamkeit zuerst auf die Haloidverbindungen des Berylliums. Ich stellte mir folgende dar: Chlorberyllium, Fluorberyllium, Fluorberyllium-Fluorkalium, und Fluorberyllium-Fluornatrium.

Das *Chlorberyllium* wurde nach der von H. Rose *) angegebenen und nachher von Awdejew **) gleichfalls eingehaltenen Methode in glänzenden, weissen Nadeln sublimirt erhalten, die zum Theil dicht verwebt, zum Theil zu einer Masse zusammengeschmolzen waren. Es ist sehr leicht sublimirbar und zerfliesst bei Berührung mit der atmosphärischen Luft momentan, löst sich im Wasser unter Zischen und starker Erhitzung ohne Zersetzung auf und zeigt im Spectroskop von 32,5 bis 33 einen rothen, von 52 bis 52,5 einen intensiv grünen Streifen, wenn die Natriumlinie auf 40 und die charakteristische rothe Lithiumlinie auf 22—23 Scalenstrich fällt.

Wegen der schwierigen Reindarstellung des Chlorberylliums und dem Umstande, dass bereits Awdejew ***) Analysen desselben ausgeführt, erschien die Wiederholung derselben minder wichtig.

Das *Fluorberyllium*, durch Lösen von frischgefälltem Beryllerdehydrat in überschüssiger, wässeriger Fluorwasserstoffsäure erhalten, ist im Wasser sehr leicht löslich, kann durch Abdampfen nicht zur Krystallisation, sondern nur zu einer farblosen, gummiähnlichen Masse gebracht werden, welche unter 100° C. erhitzt, klar bleibt, bei 100° C. jedoch Wasser verliert, milchweiss wird, sich wie Alaun aufbläht und in diesem Zustande wieder in Wasser vollkommen löslich ist.

Das *Fluorberyllium-Fluorkalium*, das wohl in Lösung, nicht aber, wie Awdejew es angibt, im krystallisirten Zustande nach dem Abdampfen einer Lösung von 1 Aeq. Beryllerde und 1 Aeq. kohlensaurem Kali in überschüssiger wässeriger Fluorwasserstoffsäure rein erhalten werden konnte, stellt eine

*) Pogg. Ann. **13**, 577.
) Pogg. Ann. **56, 101.
***) Pogg. Ann. **56**, 101.

klare Lösung dar, die in einer, nicht 65° C. übersteigenden Temperatur abgedampft, eine weisse, krystallinische Masse hinterlässt, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, aus zwei verschiedenen Krystallformen besteht. Ich vermuthete, dass die überschüssige Fluorwasserstoffsäure hindernd der Bildung des Doppelsalzes entgegentrete, erhitzte aus diesem Grunde zur Vertreibung des Ueberschusses der Fluorwasserstoffsäure den krystallinischen Rückstand bis auf 100° C., wobei er zuerst unter Wasserverlust in eine pulverförmige Masse zerfiel, die sich in Wasser vollständig löste. Solche Lösung, in einer nicht 35° C. übersteigenden Temperatur langsam über Schwefelsäure verdunstet, schied nach einiger Zeit quadratische Krystalle, die von denselben getrennte Mutterlauge, zur weiteren Verdunstung hingestellt, überwiegend grössere gerade rhombische Prismen aus, die durch Verkürzung der Hauptaxe meist tafelförmig: $\infty P \,.\, 0P \,.\, \infty\breve{P}\infty$, seltener säulenförmig erschienen, deren stumpfer Winkel ∞P unter dem Mikroskop gemessen = 122° 20′ betrug. Die ersteren quadratischen Krystalle besassen eine bei weitem grössere Beständigkeit, als die letzteren rhombischen, welche bei der Berührung mit Wasser sich sofort zersetzten, was wahrscheinlich auf die Bildung eines basischen Salzes schliessen liess.

Zur Feststellung, ob das vorliegende Salz ein wirkliches Doppelsalz, oder nur ein mechanisches Gemenge sei, wiederholte ich zwei Male die Darstellung und das Sammeln der durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Krystalle. Dieselben, der Analyse unterworfen, ergaben in keinem Falle eine constante Zusammensetzung*), die zuerst ausgeschiedenen waren Kali —, die zuletzt ausgeschiedenen Beryllerde — reicher. Auf Grund dieser erhaltenen Resultate glaube ich wohl annehmen zu dürfen, dass das von Awdejew in krystallinischen Schuppen erhaltene Salz gleichfalls nur ein mechanisches Gemenge gewesen.

Zur Zurückgewinnung der Beryllerde aus diesen misslungenen Versuchen wurde die von Gibbs**) empfohlene

---

*) a) 1,9733 Grm. ergaben 0,2350 Beryllerde
b) 1,5682 „ „ 0,9256 „

) Dies. Journ. **94, 121.

Methode eingehalten, wobei aber höchst ungenügende Resultate, namentlich ein wesentlicher Verlust an Beryllerde erhalten wurden. Beim Hinzufügen von Ammoniak scheidet sich neben dem Beryllerdehydrat auch gleichzeitig eine basische Fluor-Verbindung aus, die, wenn auch schwer löslich, so doch beim Auswaschen mit heissem Wasser in Lösung geht. Um diesen Verlust quantitativ zu bestimmen, nahm ich 2,3721 Grm. Doppelsalz (überwiegend rhombische Krystalle), löste solche in Wasser und fällte die Beryllerde direct mit Ammoniak, sammelte den Niederschlag auf einem Filter, wusch ihn mit heissem Wasser sorgfältig aus, verdampfte das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, entfernte durch hinzugesetzte Schwefelsäure die Fluorwasserstoffsäure, löste in Wasser, neutralisirte mit Ammoniak und fällte die darin fraglich gelöste Beryllerde durch Schwefelammonium. Ich erhielt bei erster Fällung mit Ammoniak 0,3219 Grm. Beryllerde, bei der zweiten 0,0028 Grm., welche einem Verlust von 0,87 p.C. entsprachen. Sonach erscheint die von Gibbs angegebene Methode nur in dem Falle als zulässig, wenn man das erhaltene Fluorkalium-Fluorberyllium vorher mit Schwefelsäure zersetzt und alsdann die Beryllerde fällt.

Das *Fluorberyllium-Fluornatrium* konnte gleichfalls nur in Lösung, nicht aber in krystallisirtem Zustande erhalten werden, da dieselbe gleich dem Vorhergehenden beim Abdampfen zwei Salze von verschiedener Krystallform hinterliess:

a) 1,9521 Grm. ergaben 2,5742 schwefelsaures Natron und 0,2284 Beryllerde.

b) 2,3672 Grm. ergaben 0,9074 Beryllerde und 0,8121 schwefelsaures Natron.

Da sich nur gleichartig zusammengesetzte Körper in jedem Verhältnisse ohne Aenderung der Krystallform vertreten können, so versuchte ich die fragliche atomistische Zusammensetzung der Beryllerde BeO oder Be_2O_3 durch Zusammenkrystallisirenlassen gleicher Aequivalente dieser und einer andern Base der Formel RO oder R_2O_3 aus neutraler oder saurer Lösung, oder in gewöhnlicher, höherer oder niederer Temperatur, festzustellen. Ich wählte zu diesem Zwecke

demnächst die schwefelsauren Verbindungen der Sesquioxyde, des Aluminiums, Chroms, Eisens und Mangans.

Aus der *neutralen* Lösung dieser angegebenen Gemische krystallisirten nach einiger Zeit kleine büschelförmig gruppirte gypsähnliche monoklinische Prismen, deren stumpfer Winkel unter dem Mikroskop gemessen, 150° 16′ betrug. Alsdann schieden sich, je nach der Löslichkeit, entweder gut ausgebildete Quadratoktaëder, oder die angewandten Salze in der ihnen eigenen Krystallform aus.

Erstere monoklinische Krystalle, aus der Flüssigkeit entfernt, mit Wasser abgespült, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt, stellten sich als reine *basische* schwefelsaure Beryllerde heraus; die in Quadratoktaëdern sich ausscheidenden Krystalle, gleichfalls sorgfältig von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt, ergaben die Zusammensetzung der *neutralen* schwefelsauren Beryllerde mit 4 At. Krystallwasser.

Aus der mit *Schwefelsäure* stark versetzten Lösung derselben Mischungen schieden sich bei 18—25° C. und langsamem Verdunsten über Schwefelsäure anfangs wiederum die erwähnten kleinen büschelförmigen gypsähnlichen monoklinischen Krystalle der *basisch* schwefelsauren Beryllerde, alsdann grosse monoklinische Prismen von anderem Habitus und Winkelverhältnisse aus.

Ebenangeführte Krystalle mussten sofort einer Analyse unterworfen werden, da sie kurze Zeit nach der Entfernung aus der Mutterlauge trübe zu werden begannen und in ein undurchsichtiges Aggregat zerfielen. Sie wurden mit Wasser abgespült, zwischen Fliesspapier getrocknet und sogleich zur Analyse verwendet, woher der Krystallwassergehalt durch mechanisch adhärirendes Wasser etwas vergrössert worden ist.

I. 2,2320 Grm. verloren, bis 100° C. erhitzt, 0,7142 Grm. Wasser und, bis 150° C. erhitzt, 1,0343 Grm. Wasser und gaben:

$BaSO_4$	2,1520 Grm.*)
BeO	0,2339 „

*) Zu Grunde gelegte Atomgewichte: O = 16, Be = 9,2, Ba = 137, Fe = 56, K = 39,1, C = 12, Mg = 24, Mn = 55, Na = 23, Ni = 58,8, P = 31, S = 32, H = 1, Zn = 65, Cu = 63,4.

II. 1,8210 Grm. gaben:

$BaSO_4$	1,7556 Grm.
BeO	0,1910 „

III. 2,5631 Grm. gaben:

$BaSO_4$	2,4872 Grm.
BeO	0,2673 „

Demnach in 100 Th.:

		I.	II.	III.	Mittel
	SO_3	33,10	33,10	33,32	33,17
	BeO	10,48	10,49	10,33	10,47
Bei 150° C. zurückgehaltenes	H_2O	10,08			
Von 100—150° C. entweichendes	H_2O	14,34	56,41	56,25	56,36
Bis 100° C.	H_2O	32,00			

Die Formel $BeSO_4,H_2O,6aq.$ erfordert:

SO_3	80	34,60
BeO	25,2	10,90
H_2O	18	7,78
6aq.	108	46,72
	231,2	100,00

Der bei der Analyse eingeschlagene Weg war folgender: Aus der wässerigen Lösung des Salzes, zu welcher einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure gesetzt, wurde durch Chlorbaryum die Schwefelsäure niedergeschlagen, der Ueberschuss des zugesetzten Chlorbaryums durch Schwefelsäure entfernt und die Beryllerde durch Ammoniak gefällt.

Da die drei Analysen des vorliegenden Salzes sehr genaue Uebereinstimmung unter einander boten, sah ich mich veranlasst, aus diesem, vereint mit dem Salze, das aus *neutraler* Lösung in Quadratoktaëdern anschiesst, die Atomgewichtsbestimmung der Beryllerde anzustellen. Zur Darstellung dieses Salzes wurde reine kohlensaure Beryllerde in einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Ueberschuss mit Alkohol entfernt, wobei sich das Salz ausschied, solches auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol abgewaschen, in Wasser gelöst und durch zweimaliges Umkrystallisiren rein erhalten. Es stellte gut ausgebildete Quadratoktaëder vor, die zwischen Fliesspapier getrocknet, nach der wie oben angegebenen Methode analysirt wurden.

I. 2,5240 Grm. verloren, bis 100° C. erhitzt, 0,5863 Grm. Wasser, bis 150° C. erhitzt, 0,8115 Grm. und gaben:

$BaSO_4$	3,3115 Grm.
BeO	0,3585 „

II. 1,9731 Grm. gaben:

$BaSO_4$	2,5842 Grm.
BeO	0,280 „

Demnach in 100 Th.:

		I.		II.	Im Mittel
	SO_3	45,08		44,96	45,02
	BeO	14,20		14,19	14,20
Bei 150° C. zurückgehaltenes	H_2O	8,70	Verlust an Wasser		
Von 100 — 150° C. verlorenes	H_2O	8,92	Verlust an Wasser	40,85	40,78
Bis 100° C. verlorenes	H_2O	23,23	Verlust an Wasser		

Das der Formel $BeSO_4,4H_2O$ entspricht, welche berechnet erfordert:

SO_3	80	45,15
BeO	25,2	14,22
$4H_2O$	72	40,63

Nach den fünf oben erwähnten Analysen sind in Summa in ihnen enthalten:

BeO	$BaSO_4$
0,2339 Grm.	2,1520 Grm.
0,1910 „	1,7556 „
0,2673 „	2,4872 „
0,3585 „	3,3115 „
0,2800 „	2,5842 „
1,3307 Grm.	12,2905 Grm.

woraus der procentische Sauerstoffgehalt der Beryllerde, = 63,425 p.C., mithin für die Beryllerde: BeO, das Atomgewicht 25,227 und für Be 9,227 sich herausstellt.

Erst nach dieser Atomgewichtsbestimmung wurde der einmal ergriffene Gang der Arbeit wieder aufgenommen, indem der Versuch des Zusammenkrystallisirens der schwefelsauren Beryllerde, diese als Monoxyd betrachtet, mit atomistisch gleich zusammengesetzten Körpern wiederholt wurde.

Hierzu wurde als erster Versuch die von Awdejew angeblich in Krystallkrusten erhaltene schwefelsaure Kali-Beryllerde näher in Betracht gezogen; die von ihm genau angegebene Quantität in Lösung gebrachter Salze ergab unter den günstigsten Umständen zum Auskrystallisiren hingestellt, nie das von ihm bezeichnete Doppelsalz, sondern nur ein

mechanisches Gemenge von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurer Beryllerde, welches unter dem Mikroskop betrachtet, die Krystallform der einzelnen Salze und bei der Analyse nie eine constante Zusammensetzung zeigte. Erst am Schlusse dieser Arbeit, nach Erhaltung sämmtlicher nachfolgender Resultate, wurde, nachdem Rücksicht auf die Temperatur genommen, beim langsamen Verdunsten einer Lösung bei — 2 bis — 3° C. dieses Doppelsalz in Wetzsteinform erhalten.

I. 1,2420 Grm. verloren:

bis 100° C. erhitzt, 0,1632 Grm. Wasser
„ 150° C. „ 0,1985 „ „

und ergaben:

$BaSO_4$	1,7235 Grm.
BeO	0,0930 „
K_2SO_4	0,6483 „

II. 2,1520 Grm. ergaben:

$BaSO_4$	3,0086 Grm.
BeO	0,1626 „
K_2SO_4	1,1190 „

Demnach in 100 Th.:

		I.	II.	Im Mittel
	SO_3	47,89	47,99	47,94
	K_2O	28,23	28,25	28,24
	BeO	7,41	7,60	7,50
Bei 150° C. zurückgehaltenes	H_2O	0,49		
Von 100—150° C. verlorenes	H_2O	2,84	16,16	16,31
Bis 100° C. entwichenes	H_2O	13,14		

das der Formel $BeSO_4,K_2SO_4 + 3H_2O$ entspricht, welche berechnet erfordert

$2SO_3$	160	47,99
K_2O	94,2	28,26
BeO	25,2	7,55
$3H_2O$	54	16,20

Beim Zusammenkrystallisirenlassen der schwefelsauren Beryllerde mit den Salzen der Magnesiagruppe wurden aus *saurer* schwefelsaurer Lösung je nach der Löslichkeit der schwefelsauren Beryllerde oder des angewandten Salzes Krystalle erhalten, in denen beide in wechselnden Verhältnissen auftraten. Je nach dem Vorwalten des einen oder des andern nahm es die Krystallform des überwiegenden Bestandtheils an.

Es wurden folgende Verbindungen erhalten:

1) Die *schwefelsaure Eisenoxydul-Beryllerde*, welche durch Lösen von 1 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxydul und 1 Aeq. schwefelsaurer Beryllerde in *schwefelsäurehaltigem* Wasser erhalten wurde, schied beim langsamen Verdampfen über Schwefelsäure zuerst hellblau gefärbte eisenoxydulreiche monoklinische, hernach fast farblose gleichfalls monoklinische beryllerdereiche Krystalle aus, welche zwischen Fliesspapier getrocknet, folgender Art analysirt wurden: Die wässerige Lösung wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, durch Chlorbaryum die Schwefelsäure ausgefällt, der Ueberschuss desselben mit Schwefelsäure entfernt, das Eisenoxydul durch hinzugefügte Salpetersäure oxydirt, die Beryllerde und das Eisenoxyd vereint mit Ammoniak gefällt, gesammelt und erstere durch Kochen mit Chlorammonium nach der von Berzelius angegebenen Methode getrennt und ausgefällt.

I. 1,8511 Grm. verloren, bis 100° C. erhitzt, 0,5368 Grm. Wasser, bis 150° erhitzt, 0,7682 Grm. und gaben:

$BaSO_4$	1,7175 Grm.
Fe_2O_3	0,2477 „
BeO	0,1061 „

II. 2,7420 Grm. gaben:

$BaSO_4$	2,6538 Grm.
Fe_2O_3	0,2277 „
BeO	0,2093 „

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
SO_3	31,86	33,23	19,11	19,94
FeO	12,05	7,47	2,68	1,66
BeO	5,73	7,63	3,64	4,85
H_2O	50,36	51.67	44,76	45,93

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	1	:	7
II.	1	:	1	:	7.

2) Die *schwefelsaure Manganoxydul-Beryllerde*, welche durch Lösen von 1 Aeq. schwefelsaurem Manganoxydul und 1 Aeq. schwefelsaurer Beryllerde in *reinem* Wasser erhalten wurde. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle waren hell-

rosa gefärbt, sehr unbeständig, isomorph dem triklinischen Mangansalz mit 5 At. $H_2O = MnSO_4 + 5H_2O$. Hingegen die zuletzt ausgeschiedenen fast farblos, sehr beständig und hatten die Form der schwefelsauren Beryllerde. Die wässerige Lösung der Salze wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, durch Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt, der Ueberschuss desselben durch vorsichtig hinzugesetzte Schwefelsäure entfernt, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, darauf mit essigsaurem Natron versetzt und in die heisse Lösung so lange Chlorgas geleitet, bis sich alles Mangan als Manganhyperoxyd ausgeschieden, dieses auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und alsdann mit kohlensaurem Natron als kohlensaures Manganoxydul gefällt. Aus der von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirten Lösung wurde, nachdem durch Erhitzen das absorbirte Chlorgas ausgetrieben, die Beryllerde durch Schwefelammonium gefällt.

So analysirt ergaben:

I. 1,8341 Grm. zuerst ausgeschiedene gut krystallisirte *triklinische* Krystalle:

$BaSO_4$	1,8613 Grm.
$MnCO_3$	0,6880 „
BeO	0,0501 „

II. 1,9732 Grm. bei 30 – 35° C. ausgeschiedene *quadratische* Krystalle:

$BaSO_4$	2,4502 Grm.
$MnCO_3$ *)	0,2688 „
BeO	0,2061 „

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
SO_3	34,34	42,66	20,90	25,47
MnO	23,17	8,41	5,22	1,89
BeO	2,73	10,44	1,73	6,63
H_2O	39,26	38,49	34,91	34,21

*) Obgleich das vorliegende kohlensaure Manganoxydul fast vollständig farblos war, wurde dennoch zur grösseren Genauigkeit dasselbe durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt. 0,2688 Grm. $MnCO_3$ ergaben 0,1793 Mn_3O_4.

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	5
II.	1	:	3	:	4.

3) Die *schwefelsaure Zinkoxyd-Beryllerde*, welche wie die vorhergehenden Verbindungen erhalten wurde. Sie stellte gut ausgebildete Krystalle vor, die dem schwefelsauren Eisenoxydul in Gruppirung und Form isomorph waren, jedoch keine grosse Beständigkeit besassen. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wurde wie in den vorhergehenden der Schwefelsäuregehalt bestimmt, die Trennung des Zinkoxyds von der Beryllerde durch einen Ueberschuss von Ammoniak bewerkstelligt. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass aus einer sehr verdünnten Lösung durch Fällen der Beryllerde mit Ammoniak gleichzeitig auch etwas Zinkoxyd mitgerissen wird, das erst durch Digestion mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Lösung geht.

I. 1,3421 Grm. zuerst ausgeschiedene Krystalle gaben:

$BaSO_4$	1,1912 Grm.
BeO	0,0580 „
ZnO	0,2300 „

II. 2,8320 Grm. zuletzt anschiessende Krystalle ergaben:

$BaSO_4$	2,5862 Grm.
BeO	0,0159 „
ZnO	0,3883 „

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
SO_3	30,48	31,38	18,26	18,83
BeO	4,33	5,62	2,75	3,57
ZnO	17,14	13,62	3,38	2,69
H_2O	48,05	49,38	42,72	43,92

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	7
II.	1	:	3	:	7.

Die *schwefelsaure Nickeloxydul-Beryllerde*, analog den vorhergehenden erhalten, stellte gleichfalls sehr gut ausgebildete Krystalle dar, welche nach ihrem Wassergehalt bald die eine, bald die andere Krystallform des schwefelsauren Nickeloxyduls repräsentirten. Der Gang der Analyse glich

dem der vorhergehenden Verbindung: Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum, Trennung des Nickeloxyduls von der Beryllerde durch Ammoniaküberschuss des Filtrats, Glühen, Lösen und Fällen mit Natron. Fällen, Sammeln und Glühen des Nickeloxyduls.

I. 2,9361 Grm. *rhombische* Krystalle, die jedoch bald in ein undurchsichtiges Aggregat zerfielen, gaben:

$BaSO_4$	2,6055	Grm.
BeO	0,0436	„
NiO	0,6953	„

II. 2,4151 Grm. bei einer Temperatur von 50—60 C. ausgeschiedene *monoklinische* Krystalle, die gleichfalls beim Stehen an der Luft in ein undurchsichtiges Aggregat zerfielen, gaben:

$BaSO_4$	2,1990	Grm.
BeO	0,0338	„
NiO	0,6043	„

III. 1,4230 Grm. gutausgebildete *quadratische* Krystalle, aus neutraler Lösung herauskrystallisirt, gaben:

$BaSO_4$	1,6592	Grm.
BeO	0,1254	„
NiO	0,1605	„

Demnach in 100 Th.:

				Sauerstoffverhältniss		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
SO_3	30,46	31,28	40,03	18,28	18,77	24,02
BeO	1,47	1,40	8,81	0,93	0,93	5,79
NiO	23,68	25,02	11,21	5,07	5,35	2,39
H_2O	44,39	42,30	39,95	39,46	37,60	35,51

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	7
II.	1	:	3	:	6
III.	1	:	3	:	4.

5) Die *schwefelsaure Kupferoxyd-Beryllerde*, die analog den vorhergehenden Salzen erhalten wurde und gut ausgebildete Krystalle darstellte. Der Gang der Analyse glich dem der schwefelsauren Nickeloxydul-Verbindung.

I. 3,1540 Grm. triklinische gut ausgebildete Krystalle gaben:

$BaSO_4$	3,0173 Grm.
BeO	0,0348 „
CuO	0,9137 „

II. 2,1221 Grm. gleichfalls gut ausgebildete Krystalle, isomorph der schwefelsauren Beryllerde, mit 4aq. gaben:

$BaSO_4$	2,6291 Grm.
BeO	0,2273 „
CuO	0,1790 „

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
SO_3	32,85	42,54	19,71	25,25
BeO	1,07	10,71	0,68	6,80
CuO	28,97	8,44	5,84	1,70
H_2O	37,11	38,31	32,96	34,05

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	5
II.	1	:	3	:	4.

6) Die *schwefelsaure Magnesia-Beryllerde*, die wiederum ganz analog den vorhergehenden Verbindungen dargestellt wurde und dieselbe Analogie in Betreff des Wassergehalts und der Krystallform zeigte.

Bei der Analyse wurde die Schwefelsäurebestimmung vermittelst Chlorbaryum, die Trennung der Beryllerde von der Magnesia durch Hinzufügen einer ammoniakhaltigen schwefelsauren Ammonlösung bewerkstelligt, die gefällte Beryllerde als solche gewogen und die Magnesia durch Hinzufügen eines Ueberschusses von phosphorsaurem Ammon gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

I. 2,375 Grm. Zuerst anschiessend, der schwefelsauren Magnesia isomorphe Krystalle, gaben:

$BaSO_4$	2,2767 Grm.
BeO	0,0509 „
$Mg_2P_2O_7$	0,8677 „

II. 1,932 Grm. zuletzt herauskrystallisirend, der schwefelsauren Beryllerde mit 4aq. isomorphe, rhombische Prismen gaben:

$BaSO_4$	2,5822 Grm.
BeO	0,2284 „
$Mg_2P_2O_7$	0,2221 „

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
SO_3	32,92	45,89	19,75	27,53
BeO	2,14	11,82	1,36	7,50
MgO	13,16	4,14	5,26	1,66
H_2O	51,78	38,15	46,03	33,91

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	7
II.	1	:	3	:	4.

Wegen dieser gefundenen vollkommenen Uebereinstimmung der schwefelsauren Beryllerde mit den Basen der Magnesiagruppe wurden zur sichereren Feststellung dieser Analogie noch die kohlensauren Verbindungen gewählt, von denen neben den bereits von Debray dargestellten noch folgende erhalten wurden:

1) Die *neutrale kohlensaure Beryllerde*, welche durch 36stündiges Kohlensäure-Einleiten in Wasser suspendirte basisch-kohlensaure Beryllerde erhalten wurde.

Die erhaltene stark süssschmeckende Flüssigkeit wurde möglichst schnell in einer Kohlensäure-Atmosphäre filtrirt und in dieser über Schwefelsäure allmählich verdunstet. Nach 3 Wochen hatte sich die ganze Flüssigkeit mit einer durchsichtigen Krystallhaut überzogen und in der Flüssigkeit selbst fanden sich in erheblicher Menge ausgeschieden in Verwitterung begriffene Krystalle vor, deren Form aber wegen momentaner Zersetzung beim Hinzutreten atmosphärischer Luft nicht genau bestimmt werden konnte.

Die Krystallhaut, sowie die in der Flüssigkeit suspendirten Krystalle wurden möglichst schnell zwischen Fliesspapier getrocknet und zur Analyse verwandt.

0,5730 Grm. verloren:

bis 100° C. erhitzt	0,1956 Grm. Wasser und	0,0082 Grm.	Kohlensäure
„ 150° „ „	0,2856 „ „ „	0,0255 „	„
„ 200° „ „	. . . .	0,1137 „	„
bis zum Weissglühen über der Deville'schen Lampe erhitzt	. . . .	0,1740 „	„

hiermit als Rest für BeO 0,1096 gefunden.

In 100 Th. demnach:

Wasser . . .	49,84
CO_2	30,37
BeO	19,79

der Formel $BeCO_3 + 4H_2O$ entsprechend, welche berechnet erfordert:

$4H_2O$	72	50,99
CO_2	44	31,16
BeO	25,2	17,85

Um die Löslichkeit des Salzes festzustellen, wurden 25 C.C. der Lösung in einer Platinschale verdampft und nachher geglüht. Sie hinterliessen 0,0160 BeO = 0,0897 $BeCO_3 + 4H_2O$.

2) Die *kohlensaure Natron-Beryllerde*, welche durch einfache Digestion der frisch gefällten kohlensauren Beryllerde mit einer concentrirten kohlensauren Natronlösung und nachheriges Verdunsten über Schwefelsäure dargestellt wurde.

I. 1,374 Grm. gut ausgebildete Krystalle, in grossen *rhombischen* Tafeln, verloren:

bis 100° C. erhitzt 0,4930 H_2O *)
„ 200° „ „ 0,8561 „ und 0,0268 CO_2.

Es blieb somit als Rest 0,4910 Grm.; diese geglüht verloren nichts mehr an Gewicht, und ergaben, mit Wasser ausgelaugt:

BeO	0,0145 Grm.
Na_2SO_4	0,6295 „

II. 2,3241 Grm. gleichfalls gut ausgebildete *rhombische* Krystalle, die durch achttägige Digestion und nachheriges Verdampfen über Schwefelsäure erhalten wurden, verloren

bis 100° C. erhitzt 0,8320 Grm. H_2O
„ 225° „ „ 1,4603 „ „ und 0,0506 CO_2.

auf der Deville'schen Lampe geglüht 0,0013 Grm. CO_2 und ergaben:

BeO	0,0293 Grm.
Na_2SO_4	1,0766 „

*) Direct wie bei Kohlenwasserstoffverbindungen im Chlorcalciumrohre und im Liebig'schen Kaliapparat gewogen.

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
H_2O	62,35	62,83	55,42	55,84
CO_2 (bis 200° entw.) .	1,95	2,18	12,05	11,41
CO_2 (Rest)	14,62	13,51		
BeO	1,08	1,26	0,68	0,80
NaO	20,00	20,22	5,16	5,22

$$MO : CO_2 : H_2O$$
$$\text{I.}\quad 1 : 2 : 10$$
$$\text{II.}\quad 1 : 2 : 10.$$

Diese Resultate führen zu dem Schlusse, dass die Beryllerde als Monoxyd zu betrachten und der Magnesiagruppe anzureihen ist.

Die Gründe für diese Ansicht lassen sich in folgende drei Sätze als Resumé zusammenfassen.

1) Die Beryllerde substituirt die Basen der Magnesiareihe ohne Aenderung der Krystallform und des Krystallwassergehalts.

2) Die schwefelsauren Beryllerdesalze halten bis 150°C. erhitzt noch 1 At. Wasser zurück, das analog dem Halhydratwasser der Magnesiareihe durch schwefelsaures Kali ersetzt werden kann.

3) Die Beryllerde, analog der Magnesia und dem Zinkoxyde, krystallisirt aus kohlensaurer Lösung als neutrales Salz, das mit kohlensauren Alkalien gut krystallisirende Doppelsalze bildet.

XL.

Künstliche Bildung der Pyroxene und Peridote.

Zu den schon bekannten Methoden, auf künstlichem Wege Pyroxen und Peridot darzustellen, hat G. Lechartier eine neue hinzugefügt (Compt. rend. t. 67, p. 41), welche erlaubt, auf leichte Weise alle Arten von Pyroxen und Peridot zu erzeugen. Vf. hat folgende Varietäten, welche in ihrer Krystallform, spec. Gew. und Zusammensetzung mit den natürlichen vollkommen identisch sind, dargestellt.

	Formel	Spec. Gew.
Wollastonit	$(CaO)SiO_2$	2,85—2,89
Pyroxen mit Kalk und Magnesia als Basen	$(CaO,MgO)SiO_2$	3,4
Pyroxen mit Kalk, Magnesia und Eisenoxydul als Basen . . .	$(CaO,MgO,FeO)SiO_2$	3,28—3,4
Pyroxen mit Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul als Basen	$(CaO,MgO,FeO,MnO)SiO_2$	3,35
Peridot	$(MgO)_2SiO_2$	3,19
Peridot mit Magnesia und Eisenoxydul als Basen	$(MgO,FeO)_2SiO_2$	3,22

Um dieselben darzustellen, bereitet man aus natürlicher oder künstlicher Kieselsäure und den Oxyden, mit denen man sie verbinden will, ein inniges Gemisch, und bringt dasselbe mit Stücken von vollkommen trocknem Chlorcalcium in einen Tiegel von Kohle. Der Kohlentiegel wird mit einem Deckel versehen in einen Thontiegel gestellt, der Zwischenraum mit Kohlenpulver ausgefüllt, und der ebenfalls sehr sorgfältig verschlossene und verkittete Thontiegel einer lebhaften Rothgluth von einer oder zwei Stunden ausgesetzt, und zwar erhitzt man, den Peridot zu erhalten, stärker und länger, als beim Pyroxen. Ebenso kann man für die nur Eisen enthaltenden Silicate die Temperatur niedriger wählen, als für die mit Kalk und Magnesia als Basen.

Nach Beendigung des Processes findet man mitten im Chlorcalcium einen Haufen von Krystallen, welche durch Behandeln mit Wasser von demselben getrennt werden.

Bei der Darstellung der Eisen oder Mangan enthaltenden Silicate kann man statt des Kohlentiegels einen Thontiegel wählen und das Eisen und Mangan als Oxyde zu der Mischung geben, da sie durch die reducirende Wirkung der Gase im Tiegel in Oxyde umgewandelt werden.

Zur Darstellung von Pyroxen nimmt man:

Kieselsäure . . .	10	Grm.
Kalk	4	„
Magnesia	4	„
Chlorcalcium . .	100	„

Man erhält 3—4 Grm. durchsichtige, farblose Krystalle von 6—10 Mm. Länge, deren Form ein rhombisches

Prisma ist, und welche nicht durch Säuren angegriffen werden.

Bei Darstellung der Pyroxene kann man den Kalk durch geschmolzenes, wasserfreies, doppeltschwefelsaures Natron, und die Magnesia durch schwefelsaure Magnesia ersetzen.

Folgende Mischung gab gute Resultate:

Kieselsäure	10 Grm.
Doppeltschwefelsaures Natron .	3 „
Schwefelsaure Magnesia . . .	3 „
Chlorcalcium	100 „

Die erhaltenen Krystalle hatten folgende chemische Zusammensetzung:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	54,9		29,2
Kalk	25,8	7,3	
Eisenoxydul.	0,8	0,2	14,6
Magnesia	17,8	7,1	
	99,4		

Zur Darstellung eisenhaltiger Pyroxene giebt man noch zu letzterer Mischung 10 Grm. Eisenoxyd. Es ist nöthig, einen Ueberschuss anzuwenden, weil sich ein Theil als Chlorverbindung verflüchtigt. Die erhaltenen grünlichen Krystalle sind wie folgt zusammengesetzt:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	51,1		27,3
Kalk	22,9	6,5	
Eisenoxydul	16,7	3,7	13,7
Magnesia	8,9	3,5	
	99,6		

Man kann die Menge des Eisens jedoch ändern, und hat Vf. Krystalle mit nur 6 p.C. Eisenoxydul erhalten.

Um Mangan einzuführen, benutzt man das schwefelsaure Salz. Die Krystalle, welche Mangan enthalten, haben eine braune bis schwarze Farbe.

Peridot erhält man durch Erhitzen von:

Kieselsäure . . .	4 Grm.
Magnesia	8 „
Chlorcalcium . .	100 „

in krystallinischen farblosen und durchsichtigen Blättchen, mit schillerndem Schein. Sie sind löslich in Säuren und enthalten nur Spuren von Kalk. Die Analyse gab:

		Sauerstoff
Kieselsäure	42,5	22,7
Magnesia	57,8	23,1

Giebt man Eisen zu der Mischung, so erhält man gelb gefärbte durchsichtige prismatische Krystalle, welche 7 p.C. Eisenoxydul enthalten.

XLI.

Notizen.

1) Ueber Amylendisulfinsäure.

Als Dr. F. Ilse schwefligsauren Chlorkohlenstoff, $C_2Cl_3(S_2O_4)Cl$ und Zinkäthyl auf einander wirken liess, erhielt er eine Säure von der Zusammensetzung

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}\begin{matrix}O.\dot{H}\\O.\dot{H}\end{matrix}$$

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 145).

Die Operation d. h. das Eintragen des Zinkäthyls in die ätherische Lösung des ganz trocknen schwefligsauren Chlorkohlenstoffs muss bei guter Abkühlung geschehen und das Gefäss nicht zu früh aus dem Eiswasser entfernt werden.

Die ganz klare Flüssigkeit von reizendem, campherähnlichen Geruch erhitzt man mit aufsteigendem Kühler versehen im Wasserbad, destillirt dann den Aether ab und giesst den Rückstand in viel Wasser. Nach Ausfällung des Zinks durch Baryt, zersetzt man das Filtrat genau mit Schwefelsäure und neutralisirt es hernach mit kohlensaurem Silber. Aber das Silbersalz ist zu unbeständig und wird wieder in das *Barytsalz* verwandelt, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren in glänzenden weissen Schuppen,

$$C_{10}H_{10}\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}O_2.\dot{B}a_2 + 4\dot{H},$$

erhalten wird. Es ist in 3—4 Th. siedendem und 6—8 Th. kaltem Wasser, in Alkohol schwer löslich. Bei 100° verliert es sein Wasser und zersetzt sich dabei theilweis.

Das *Kalisalz* in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich

löslich, zerfliesst an der Luft und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, $C_{10}H_{10}\left[\begin{matrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{matrix}\right]O_2 . \dot{K}_2 + 4\dot{H}$.

Das *Zinksalz* scheidet sich aus heissem Alkohol in glänzenden gelblichweissen Schuppen, aus Wasser, worin es leicht löslich, in grossen Blättchen mit $8\dot{H}$ aus.

Das *Bleisalz* bildet aus wässeriger Lösung schöne weisse Blättchen des wasserfreien Salzes, schwer in Alkohol löslich. Daraus wurde die freie Säure dargestellt.

Die Amylendisulfinsäure bildet eine dicke gelbliche unkrystallisirbare Masse, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Ihre Entstehung erklärt sich so: zuerst bildet sich höchst wahrscheinlich trichlormethylschwefligsaures Zinkoxyd,

$$(C_2Cl_3)[S_2O_2]O\dot{Z}n,$$

dann setzt sich dieses in folgender Weise um:

$$2(C_2Cl_3[S_2O_2]\dot{Z}n . O) + 2(ZnC_4H_5) = C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{matrix}\right]O_2 . \dot{Z}n_2$$
$$+ 2ZnCl + C_2Cl_4.$$

Der letztere Chlorkohlenstoff wird dann durch weiteres Zinkäthyl in Aethylen, Propylen, Chloräthyl und Chlorzink umgesetzt, wovon sich der Vf. überzeugte, indem er die entweichenden Gase durch Brom leitete und dabei ein schweres Oel mit 83,84 p.C. Bromgehalt und 128—195° Siedepunkt erhielt.

Als Nebenproduct entsteht bei obiger Einwirkung ein scharfes wie Campher riechendes schwefelhaltiges Oel.

---

2) Beschränkte Oxydation der Aethylcrotonsäure.

Um die Zersetzungsweise der zur Acrylreihe gehörigen Säuren bei beschränkter Oxydation kennen zu lernen, haben Chapman u. Smith die Aethylcrotonsäure der Einwirkung von Kalibichromat und Schwefelsäure unterworfen (Phil. Mag. [4] **36**, No. 243, p. 290).

Sie bereiteten die genannte Säure durch Behandlung des Diäthyloxalsäureäthers mit Phosphorchlorür, welche Reaction so verläuft:

$$3\left(\begin{matrix}\Theta(\Theta_2H_5)_2\Theta H\\\Theta\Theta(\Theta_2H_5)\Theta\end{matrix}\right. + PCl_3 = 3\left(\begin{matrix}\Theta(\Theta_2H_4)\Theta_2H_5\\\Theta\Theta(\Theta_2H_5)\Theta\end{matrix}\right. + PH_3\Theta_3 + 3HCl.$$

Zu den Eigenschaften der Säure, welche von Frankland und Duppa genügend beschrieben sind, haben die Vff. nichts hinzuzufügen, sie überzeugten sich nur durch Titrirung mit Kalitinctur von der Reinheit derselben.

Bei der nach früherer Weise (dies. Journ. **101**, 385) ausgeführten Oxydation ergeben sich als Producte Essigsäure und Kohlensäure und zwar nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_6H_{10}O_2 + O_7 = 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + H_2O}.$$

Von den anderen Säuren dieser Reihe konnten die Vff. bis jetzt noch keine weiter gewinnen und standen deshalb vorläufig von ihren Versuchen ab.

---

3) Wasserfreies salicyligsaures und salicylsaures Natron.

Die beste Methode zur Bereitung dieser Verbindungen in völlig wasserfreiem Zustande ist nach Perkin die Anwendung des Natriums in wasserfreiem Alkohol gelöst.

Wenn die alkoholischen Lösungen des Salicylhydrürs und Natriums in äquivalenten Mengen heiss zusammengegossen werden, so tritt Sieden ein und goldgelbe Blätter des Salzes scheiden sich aus. Man filtrirt, wäscht sie ein Paar Male mit Alkohol, presst sie zwischen Papier ab und trocknet sie im Ofen. Sie sind dann von schönem Schlüsselblumengelb und völlig rein. Ihre Bildung geschieht so:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{COH}\\ \mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{COH}\\ \mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

Behandelt man Salicylsäure auf analoge Art, indem man aber 2 At. Na nimmt, so erhält man schöne weisse Nadeln von der Zusammensetzung $\mathrm{C_7H_4Na_2O_3}$, also eine Salicylsäureverbindung, in welcher sowohl der alkoholische als der basische Wasserstoff durch Natrium ersetzt sind. Das Salz ist zerfliesslich und reagirt stark alkalisch. Seine Bildung veranschaulicht sich so:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{COHO}\\ \mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right) = \left.\begin{matrix}\mathrm{CONaO}\\ \mathrm{C_6H_4}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + 2\left(\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\right).$$

Die entsprechende Kalium-Verbindung ist zu leicht in

Alkohol löslich, als dass man sie mit gleicher Leichtigkeit darstellen könnte.

Als der Vf. Salicin mit Natriumalkohol übergoss, löste sich ersteres beim Umrühren auf, aber bald schied sich ein krystallinisches Pulver aus und die ganze Flüssigkeit erstarrte teigartig. Mit Alkohol gewaschen und gelinde getrocknet stellt die Verbindung eine weisse zerreibliche Masse dar von der Zusammensetzung $Є_{13}H_{17}NaΘ_7$.

Mit Gallussäure liess sich bei ähnlicher Behandlung kein Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten.

(Chem. News 1868, Sept., No. 457, p. 110.)

---

4) Ueber citraconsauren Kalk.

Die Angaben über Krystallisationsfähigkeit dieses Salzes schwanken zur Zeit, und Kämmerer gelang es, die Bedingungen festzustellen, unter denen es amorph oder krystallisirt gewonnen werden kann (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 325).

Wenn die mit Kalkwasser gesättigte Lösung der Säure im Wasserbad eingedampft wird, bildet sich nur das amorphe Salz. Wird dieses in der nur eben nöthigen Menge kalten Wassers gelöst und sich selbst überlassen, so beginnt allmählich die Krystallisation und schreitet dann schnell vor. Die unerkennbaren Krystalle sind treppenförmig aneinander gereiht oder strahlig in Nadeln gruppirt, von Perlmutterglanz.

Die Analyse des Salzes ergab die Formel $Є_5H_4ЄaΘ_4 + 5H_2Θ$, also $1H_2Θ$ mehr als Lassaigne angiebt. Dies wird erklärlich durch die sehr leichte Verwitterbarkeit des Salzes.

---

5) Chlorjodplatin.

Wenn Platin mit Jod in Königswasser gelöst und auf dem Wasserbad eingedampft wird, so erhält man nach Kämmerer grosse ziegelrothe Prismen von der Zusammensetzung: $PtJ_2Cl_2 = PtCl_2 + PtJ_2$. Dieselben sind sehr zerfliesslich, schmelzen unter 100° zu einer rothen Flüssigkeit, die bald nach Chlorjod riecht. Ihre Lösungen werden durch Chlorkalium und Salmiak gefällt, durch Jodkalium tiefroth gefärbt. Obwohl unter Bildung von Chlorjod jene Verbin-

dung entsteht, so zersetzt sie sich doch in wässeriger Lösung mit Chlorjod in Platinchlorid und Jod: $PtCl_2J_2 + 2JCl = PtCl_4 + 4J$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 329).

6) Versuche eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen.

Von

D. Mendeleeff,

Professor an der Universität zu St. Petersburg.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

7) Bereitung der Jodsäure und des jodsauren Kalis.

Stas theilt darüber folgende Erfahrungen mit (Chem. News. No. 454, 1868, p. 73).

Wenn 4 Liter reine rauchende Salpetersäure mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Jod behandelt werden, so erhält man nur $^1/_4$ vom Gewicht des Jods als Jodsäure wieder. Der gelbliche Abdampfrückstand wird in Wasser gelöst, in einem neuen Glasgefäss zur Trockne gedampft und der Rückstand bis 200° C. erhitzt, um alles Wasser und Salpetersäure zu entfernen. Aber wenn die Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod in Glasretorten vorgenommen wird, wie es doch in

der Regel geschehen muss, dann wird das Glas angegriffen und die Jodsäure enthält stets unentfernbare Spuren von Natron und Kalk.

Aus jodsaurem Baryt lässt sich durch Schwefelsäure trotz aller Vorsicht durchaus keine von schwefelsaurem Baryt freie Jodsäure darstellen.

Jodsaures Kali erhält man leicht rein auf folgende Art: gleiche Aeq. von $\dot{K}\overset{\therefore}{\ddot{C}}l$ und KJ werden in einer Retorte so stark erhitzt, dass nur die Temperatur des schmelzenden Chlorats erreicht wird, was durch ein in demselben Sandbad befindliches nur Chlorat enthaltendes Probegefäss ermittelt wird. Wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert war, so ist aller Sauerstoff des Chlorats an das Jodkalium übertragen und man zieht das entstandene Chlorkalium von dem jodsauren Kali durch kaltes Wasser aus. Das Jodat muss hierauf einige Male umkrystallisirt werden und ist dann ein Salz, welches nie an der Luft gelb wird.

Dagegen erhält man immer ein gelb werdendes Salz, wenn Jod durch chlorsaures Kali oxydirt wird.

---

8) Untersuchungen über den Einfluss, welchen Zufuhr und Entziehung von Wasser auf die Lebensthätigkeit der Hefezellen äussert.

Durch eingehende, der Wiener Akademie vorgelegte Untersuchungen gelangte Dr. Jul. Wiesner, Prof. am kais. kön. polyt. Institute in Wien, zu folgenden Resultaten:

Die Wassergehalte lebender Hefezellen schwanken zwischen weiten Grenzen, nämlich zwischen 0 und 80 p.C. Die Organisationsvorgänge in den Hefezellen beginnen erst bei Wassergehalten, die über 13 p.C. liegen, wahrscheinlich erst, wenn die Hefe 40 p.C. Wasser und mehr führt.

Hefezellen, die durch *allmähliche* Wasserentziehung völlig wasserlos gemacht wurden, werden hierbei nicht getödtet. Lufttrockene (13 p.C. Wasser führende) Hefe bedingt selbst nach sechsmonatlicher Aufbewahrung intensive Gährung.

Durch *rasche* Wasserentziehung werden ganz jugendliche, noch nicht vacuolisirt gewesene Hefezellen nicht ge-

tödtet, wohl aber alle herangewachsenen, mit sogenannten Vacuolen versehenen Zellen, und zwar erfolgt deren Tödtung in der Weise, dass die Vacuolen-Flüssigkeit bei der raschen Wasserentziehung ins Plasma der Zellen hineingepresst wird und sich hier in Form zahlreicher Tröpfchen vertheilt.

Bei langsamer Wasserentziehung verschwinden hingegen die Vacuolen allmählich unter gleichzeitiger Contraction der ganzen Zelle. Die Vacuolen sind nicht, wie jetzt allgemein angenommen wird, unbedingt zur Gährung nothwendig. So wird z. B. in einer 45procentigen Zuckerlösung, welche der Hefezelle einen grossen Theil ihres Wassers entzieht, die allerdings nur schwache Alkoholgährung durch vacuolenfreie Hefezellen vollzogen.

Die Intensität des chemischen Processes, welcher in der lebenden Hefezelle vor sich geht, hängt von dem Wassergehalte des Protoplasmas dieser Zellen ab. Die verschiedene Intensität der Gährung in verschieden concentrirten Zuckerlösungen findet hierin seine Erklärung, da die Wasserimbibition des Protoplasmas von Zellen, die in Zuckerlösungen liegen, im umgekehrten Verhältnisse zur Concentration der Lösung steht. Die vollständigste Vergährung des Zuckers geht in 2—4-, ferner in 20—25procentigen Zuckerlösungen vor sich. In 20—25procentigen Lösungen wird relativ mehr Kohlensäure und Alkohol (entsprechend 95—98 p.C. Rohrzucker), als in 2—4procentigen Lösungen entwickelt, wo die Menge dieser beiden Körper blos 82—83 p.C. vergohrenem Rohrzucker entspricht. In völlig concentrirten Zuckerlösungen sind die Wassergehalte der enorm contrahirten Hefezellen so gering, dass darin keine Gährung stattfindet.

Durch Eintragen von Hefe in concentrirte Zuckerlösung oder hochprocentigen Alkohol werden die Zellen der Hefe in Folge *rascher* Wasserentziehung bis auf eine verschwindend kleine Anzahl von Zellen, nämlich den ganz jungen, unerwachsenen, getödtet. Anz. d. Wien. Akad.

9) Ueber Aethyleneisenchlorür und über Perubalsam.

Herr Prof. Hlasiwetz hat der Wiener Akademie zwei Abhandlungen von Herrn J. Kachler überreicht.

I. Ueber ein Aethyleneisenchlorür, $C_2H_4.Fe_2Cl_2$, eine dem Aethylenplatinchlorür von Zeise analoge Verbindung, welche entsteht, wenn man eine Lösung von Eisenchlorid in Aether in zugeschmolzenen Röhren höheren Temperaturen aussetzt. Farblose, ziemlich zersetzliche Krystalle, die noch etwas reichlicher und reiner sich bilden, wenn zugleich etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst zugegen ist.

II. „Ueber den Perubalsam."

Der Vf. weist nach, dass der Perubalsam ein sehr gutes Material zur Darstellung von reinem Benzilalkohol ist. Nächst einem Harz (welches mit Kalihydrat oxydirt neben Benzoësäure Protocatechusäure liefert), enthält der Perubalsam in grosser Menge zimmtsauren Benziläther. Der Vf. beschreibt ein einfaches Verfahren, denselben daraus abzuscheiden, und zersetzt ihn zur Gewinnung des Benzilalkohols mit Kali.

Er erhielt von 100 Th. Balsam 20 Th. Benzilalkohol, 46 rohe Zimmtsäure und 32 Harz.

---

10) Ueber die kohlige Substanz der Meteoriten

theilt M. Berthelot (Compt. rend. t. 67, p. 849) Folgendes mit. Vf. hat die Kohle eines Meteoriten von Orgueil auf die früher von ihm beschriebene Weise mit Jodwasserstoffsäure behandelt, und aus derselben, wenn auch nicht so leicht, als aus gewöhnlicher Kohle, Kohlenwasserstoffe von der Formel, $C_{2n}H_{2n+2}$, erhalten, welche denen aus dem amerikanischen Steinöl ähnlich sind. Leider konnte er aus Mangel an Material dieselben keiner näheren Untersuchung unterwerfen, sondern musste sich mit dem Nachweis von gasförmigen und festen Kohlenwasserstoffen begnügen.

---

11) Das Aequivalentgewicht des Aluminiums

hat Isnard (Compt. rend. t. 66, p. 508) durch Auflösung des reinen Metalls in Salzsäure zu bestimmen gesucht. Er fand, dass 9 Grm. Aluminium in Salzsäure gelöst, nach dem Glühen

immer 17 Grm. Thonerde geben, woraus Vf. schliesst, dass 9 das Aequivalent des Aluminiums repräsentire, Wasserstoff als Einheit genommen.

---

12) Zur Darstellung des metallischen Uran

theilt Peligot (Compt. rend. t. 67, p. 507) ein Verfahren mit, welches von A. Valenciennes mit Erfolg angewandt ist, um das Metall in compacten Massen zu erhalten.

Ein Gemisch von 75 Grm. Uranchlorür, 150 Grm. entwässertem Chlorkalium und 50 Grm. in kleine Stücke geschnittenem Natrium wird in einen Porcellantiegel gebracht, und über die Mischung noch Chlorkalium eingefüllt. Der Porcellantiegel wird in einen andern von Graphit gestellt, die Zwischenräume mit Kohle ausgefüllt und zunächst zur Rothgluth erhitzt, bei der die Reaction vollständig vor sich geht. Um das reducirte Metall zu schmelzen, giebt man plötzlich ein sehr starkes Feuer, und findet man nach dem Erkalten das Uran in der sehr harten schwarzen Schlacke, von der es durch Waschen getrennt wird.

Das so erhaltene Metall hat ein spec. Gew. = 18,33, während das vom Vf. bereits 1856 dargestellte das spec. Gew. 18,4 besass.

---

13) Ueber die Chlorpropionsäure,

welche bisher noch nicht in reinem Zustand erhalten war, entnehmen wir der Abhandlung von Buchanan (Compt. rend. t. 67, p. 1157) Folgendes:

Um die Säure darzustellen wird milchsaurer Kalk mit 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid destillirt, das Product rectificirt, und das über 111° Uebergehende aufgefangen. Zu dem so erhaltenen Lactylchlorür, gelöst in einer grossen Menge Phosphoroxychlorid wird $^1/_4$ seines Gewichts an Wasser gesetzt und die Mischung dabei abgekühlt. Nach 2—3 Stunden ist die Reaction vollendet, man destillirt, und erhält ein bei 180—186° C. übergehendes Product, welches die Säure darstellt, während eine Schicht zäher Phosphorsäure in der Retorte zurückbleibt. Einige Mal rectificirt, siedet die Chlor-

propionsäure bei 186° C. Sie ist eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, welcher zwischen dem der Essigsäure und Buttersäure steht. Sie bringt auf der Haut Blasen hervor und hinterlässt auf Papier einen öligen Fleck. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Ihr spec. Gew. beträgt bei 0° C. 1,28. Wasser zersetzt die Säure nicht und lässt sie sich mit dessen Dämpfen überdestilliren. Mit einer kleinen Menge Basis erhitzt, zersetzt sie sich in Chlormetall und milchsaures Salz.

---

14) Methode zur Titrirung von Zink.

A. Renard beschreibt (Compt. rend. t. **67**, p. 450) eine Methode zur Titrirung von Zink, welche auf der Unlöslichkeit des Niederschlags, welcher ein Zinksalz mit Ferrocyankalium giebt, in Ammoniaklösung beruht.

Zur Ausführung des Versuchs, z. B. zur Bestimmung des Zinks in einem Mineral verfährt man nach dem Vf. folgendermaassen. Man löst 1—2 Grm. des Minerals in Königswasser, fällt mit Ammoniak, welches das Zinkoxyd wieder auflöst. Zur filtrirten Lösung giebt man 25 C.C. einer Lösung von Ferrocyankalium, welche 150 Grm. desselben auf 1 Liter enthält. Man bringt die Flüssigkeit auf 250 C.C., filtrirt, bringt 100 C.C. der filtrirten Flüssigkeit in ein Glas und neutralisirt sie mit Salzsäure, welche frei von Chlor und Schwefelsäure ist. Darauf säuert man mit ungefähr 30 C.C. derselben Säure an und fügt so lange eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali zu, bis das Ferrocyankalium in Ferridcyankalium umgewandelt ist. Kennt man den Gehalt der angewandten Flüssigkeiten, so ergiebt sich die Berechnung der Menge Zink leicht.

Andere Metalle beeinträchtigen die Reaction nicht, da sie entweder wie Eisen, Thonerde, Mangan in Ammoniak unlöslich sind oder, wie z. B. Bleioxyd, welches in Ammoniak ein wenig löslich ist, nicht in verdünnten Flüssigkeiten durch Ferrocyankalium gefällt werden. Nur die Gegenwart von Kupfer macht die Reaction ungenau, da dieses bekanntlich in Ammoniak sich vollständig löst und durch Ferrocyankalium ebenfalls gefällt wird.

XLII.

Letzte Arbeiten von C. F. Schönbein.

(Aus hinterl. Manusc. nach dem Tode veröffentlicht in den Verhandl. der Naturforsch. Gesellsch. zu Basel.)

I. Ueber das Wasserstoffsuperoxyd als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen.

Es ist eine jetzt wohlbekannte Thatsache, dass allen noch wirksamen Fermenten und insbesondere dem Vorbilde dieser merkwürdigen Gruppe organischer Materien, der gewöhnlichen Hefe, das Vermögen zukommt, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, woraus folgt, dass HO_2-haltiges und mit irgend einem Ferment in Berührung gesetztes Wasser seine Fähigkeit verlieren muss, die Reactionen dieses Superoxyds hervorzubringen.

Nach meinen neuesten Untersuchungen ist die frisch bereitete Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässerigen Auszuge des Gerstenmalzes das Empfindlichste aller bis jetzt bekannten Reagentien auf HO_2, mit dessen Hülfe verschwindend kleine Mengen des Superoxyds noch deutlichst sich nachweisen lassen. Tröpfelt man zu etwa 10 Grm. des auf HO_2 zu prüfenden Wassers so viel Guajaktinctur, bis die Flüssigkeit deutlich milchig geworden, und fügt man dann 8 bis 10 Tropfen eines in der Kälte bereiteten und etwas concentrirten wässerigen Malzauszugs bei, so wird das Gemisch noch augenfälligst gebläut, wenn darin auch nur ein Zweimilliontel HO_2 enthalten ist.

Für diejenigen, welche die weiter unten beschriebenen Versuche wiederholen wollen, sei im Vorbeigehen bemerkt, dass das hierzu dienliche Wasserstoffsuperoxyd leicht so sich darstellen lässt, dass man in einer halblitergrossen lufthaltigen Flasche etwa 10 Grm. destillirten Wassers mit der gleichen Menge amalgamirter Zinkspähne eine Minute lang lebhaft zusammen schüttelt und dann filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit, obwohl noch arm an HO_2, vermag dennoch unter der

Mitwirkung des Malzauszugs einen gleichen Raumtheil Guajaktinctur von 1 p.C. Harzgehalt oder mit Hülfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung auch den Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen. Da unter sonst gleichen Umständen HO_2 um so langsamer sich zersetzt, je stärker es mit Wasser verdünnt ist, so kann es nicht auffallen, dass das vorhin erwähnte HO_2-haltige Wasser nach wochenlangem Stehen die Harzlösung und den Jodkaliumkleister immer noch stark bläut, woraus sich abnehmen lässt, dass die während eines ganzen Tages in solchem Wasser freiwillig sich zersetzende Menge von Wasserstoffsuperoxyd so klein ist, dass sie bei den unten beschriebenen Versuchen ausser Betracht fällt.

Fügt man zu dem besagten HO_2-haltigen Wasser nur so viel wirksame Hefe oder Emulsin (Mandelmilch), dass dadurch die Flüssigkeit etwas trübe wird, so hat letztere schon nach wenigen Minuten die Fähigkeit verloren, die erwähnten HO_2-Reactionen hervorzubringen, was bei der geringen Menge des im Wasser vorhandenen Superoxyds (etwa $^1/_{50000}$) nicht in Verwunderung setzen kann. Da nun nach meinen Beobachtungen die Fähigkeit der Fermente, Gährungen zu erregen, Hand in Hand geht mit ihrem Vermögen, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren und bekanntlich die Fermente ihre gährungserregende Wirksamkeit bei der Siedhitze des Wassers verlieren, so folgt hieraus, dass die Hefe, einige Zeit mit Wasser aufgekocht, oder die bis zum Sieden erhitzte Mandelmilch auf das in dem besagten Wasser enthaltene HO_2 nicht mehr katalysirend einwirken kann. Liess ich so behandelte Hefe oder Mandelmilch mit dem HO_2-haltigen Wasser Tage lang zusammen stehen, so vermochte letzteres immer noch die Guajaktinctur wie auch den Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen.

Nach meinen Beobachtungen sind durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Materien verbreitet, gleich den Fermenten mit dem Vermögen begabt, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, bei welchem Anlass ich nicht unerwähnt lassen will, dass diese Materien in Wasser löslich (wie das Emulsin) oder organisirt sein können (wie die Hefe und manche thierischen Gewebe).

Hinsichtlich des Vorkommens solcher katalysirender Substanzen in der Pflanzenwelt haben meine Versuche gezeigt, dass sie keinem Pflanzensamen fehlen und darin in einem löslichen Zustande sich befinden, woher es kommt, dass die mit HO_2 übergossenen Samen in dieser Flüssigkeit eine ziemlich lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas verursachen. Beim Zusammenstossen der Samen (zu welchen Versuchen die Cerealien und namentlich gekeimte Gerste sich besonders gut eignen) erhält man Auszüge, welche, zu dem HO_2-haltigen Wasser gefügt, das darin enthaltene Superoxyd rasch zerstören, dies aber nicht mehr thun, nachdem man sie nur kurze Zeit hatte aufsieden lassen, woraus erhellt, dass auch in dieser Hinsicht die katalysirenden Pflanzenstoffe den Fermenten vollkommen gleichen. Wie dies schon anderwärts von mir angegeben worden, enthalten auch noch andere Pflanzengebilde derartige Materien, unter welchen namentlich die Pilze, Schwämme, Algen u. s. w. ganz besonders sich auszeichnen.

Was das Vorkommen katalysirender Substanzen im Thierreiche betrifft, so haben meine früheren Versuche dargethan, dass den Blutkörperchen diese Wirksamkeit in einem hohen Grade zukommt, weshalb sie auch rasch das wiederholt erwähnte HO_2-haltige Wasser der Fähigkeit berauben, die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister zu bläuen.

Bis jetzt habe ich noch kein Thier irgend einer Classe untersucht, dem Substanzen gefehlt hätten, welche zersetzend auf HO_2 einwirken, und es hat sich ergeben, dass an solchen Materien die niederen Thierclassen reich sind, wie z. B. die Insecten in ihren verschiedenen Bildungsstufen. Zerstampft man z. B. eine grössere Raupe oder einen Käfer mit 10 bis 15 Grm. Wasser, so katalysirt die abfiltrirte Flüssigkeit das damit vermischte, etwas concentrirte Wasserstoffsuperoxyd in augenfälligster Weise, und ich habe mit einer zerquetschten Raupe 500 Grm. unseres HO_2-haltigen Wassers in wenigen Minuten des Superoxyds beraubt. Eine Seidenraupe, eben im Begriffe sich einzuspinnen, erwies sich besonders wirksam, und eine gewöhnliche Gartenschnecke mit ihrem 8—10fachen Gewicht Wasser zusammengestampft, lieferte ein klares Fil-

trat, welches aus etwas concentrirtem HO_2 lebhaft Sauerstoffgas entband, wobei kaum nöthig sein dürfte, ausdrücklich zu bemerken, dass alle diese wässerigen Auszüge durch kurzes Aufkochen ihre katalysirende Wirksamkeit verlieren unter Ausscheidung eines eiweissartigen Gerinnsels.

Alle die angeführten Thatsachen machen es so gut als gewiss, dass, wie keiner Pflanze, so auch keinem Thiere fermentartige, d. h. solche Materien mangeln, welche nach Art des Platins oder der Blutkörperchen das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, und dass somit hiervon auch die mikroskopischen Gebilde pflanzlicher und thierischer Art keine Ausnahme von der Regel zeigen werden.

Was die chemische Natur aller dieser fermentartigen Substanzen betrifft, so darf man sie als albuminos bezeichnen; einmal, weil deren wässerige Lösungen in der Siedhitze sich trüben, und das dabei entstehende Gerinnsel in Essigsäure sich löst und durch Salpetersäure gelb gefärbt wird. Und dass auch die unlöslichen katalysirenden Substanzen, wie z. B. der Blutfaserstoff, manche thierischen Gewebe, die Hefe u. s. w. zu den Albuminaten gehören, ist eine bekannte Sache.

Ich habe schon in früheren Mittheilungen auf die chemisch-physiologische Bedeutung der über die ganze Pflanzen- und Thierwelt sich erstreckenden Verbreitung katalysirender oder fermentartiger Materien aufmerksam gemacht und die Ansicht ausgesprochen, dass dieselben durch diese Wirksamkeit an den in den lebenden Organismen unaufhörlich stattfindenden Stoffswandlungen einen wesentlichen Theil haben und zwar so, dass die einen dieser Materien eine Rolle spielen, vergleichbar derjenigen, welche in den Gährungserscheinungen den Fermenten beigemessen wird, und andere, wie z. B. die Blutkörperchen, den atmosphärischen Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit anregen und dadurch Oxydationswirkungen im Organismus einleiten. Es soll hier nicht verschwiegen bleiben, dass, je weiter ich meine Untersuchungen über das bezeichnete Erscheinungsgebiet ausdehne, ich um so mehr in der geäusserten Ansicht bestärkt werde, weshalb ich auch dafür halte, dass es im Interesse der gesammten Physiologie

liege, den in dieser Mittheilung hervorgehobenen allgemeinen Thatsachen einige Aufmerksamkeit zu schenken.

Da nach den obigen Angaben es höchst wahrscheinlich ist, dass auch die mikroskopischen Organismen das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, d. h. fermentartige Materien enthalten, und wir jetzt im Stande sind, mit Hülfe der erwähnten Reagentien noch verschwindend kleine Mengen der genannten Sauerstoffverbindung nachzuweisen, so dürfte namentlich die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässerigen Malzauszuge künftighin vielleicht dazu benutzt werden können, auf chemischem Wege die Anwesenheit solcher Organismen an ihrer katalytischen Wirksamkeit im Wasser zu erkennen, ein Untersuchungsmittel, welches aus nahe liegenden Gründen sehr erwünscht sein müsste.

Bei der chemischen Prüfung des Trinkwassers sucht man immer auch mit besonderer Sorgfalt dessen Gehalt an organischer Materie zu bestimmen, und findet sich hiervon in demselben eine merkliche Menge vor, so ist man geneigt, solchem Wasser nachtheilige Wirkungen auf den Organismus zuzuschreiben. Da es viele sehr verschiedenartige organische Substanzen giebt, welche, selbst wenn reichlichst im Wasser enthalten, demselben doch keine gesundheitsschädliche Wirksamkeit ertheilen würden, so lässt sich auch aus dem blossen Vorkommen organischer Materien in einem Trinkwasser auf dessen Schädlichkeit noch kein sicherer Schluss ziehen. Ehe dies geschehen kann, muss vor allem die Natur der organischen Substanz gekannt sein, und zwar muss man zunächst wissen, ob dieselbe fermentartig wirke, d. h. das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermöge.

Neuere Forschungen haben der Vermuthung Raum gegeben, dass gewisse mikroskopische Organismen Krankheitsursachen werden können, und da jene höchst wahrscheinlich ebenfalls katalysirend oder hefenartig wirken, so wäre es wohl möglich, dass durch dieses oder jenes Trinkwasser derartige organische Gebilde in den Körper eingeführt und dadurch in demselben ungewöhnliche chemisch-physiologische Vorgänge, d. h. Krankheiten verursacht würden. Es ist dies aber eine blosse Möglichkeit und keine Gewissheit; denn es

könnte ein Wasser katalysirende Materien enthalten, ohne deshalb schädlich zu wirken, wie dies aus dem Umstande erhellt, dass wir häufig Pflanzengebilde im ungekochten Zustande, wie z. B. Obst, oder alten Käse geniessen, ohne dass wir dadurch krank werden, obwohl dieselben nach meinen Versuchen Materien enthalten, welche das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft zu katalysiren vermögen, sich also fermentartig verhalten.

Wie bestimmte Gährungserscheinungen nur durch specifische Fermente verursacht werden können, so dürften auch eigenthümliche Krankheiten nur durch bestimmte Organismen, d. h. darin enthaltene specifische hefenartige Materien eingeleitet werden. Bei der Frage über die Schädlichkeit dieses oder jenes Trinkwassers lässt sich einstweilen nur so viel sagen, dass dasjenige, welches völlig frei von einer organischen katalysirenden Substanz ist, in gesundheitlicher Hinsicht mit grösserer Sicherheit genossen werden kann, als ein Wasser, das eine solche Materie enthält, und dass irgend ein Wasser, welches aufgekocht worden, keine Gährungserscheinungen im Organismus zu verursachen vermag, weil erfahrungsgemäss bei der Siedhitze des Wassers die hefenartige Wirksamkeit aller organischen Materien aufgehoben wird.

Ich beabsichtige späterhin mit Hülfe der oben erwähnten Reagentien die Einwirkung verschiedener Wässer auf das Wasserstoffsuperoxyd näher kennen zu lernen, will aber jetzt schon die Ergebnisse mittheilen, zu welchen mich einige über diesen Gegenstand vorläufig von mir angestellte Versuche geführt haben. Aus einer Cisterne genommenes klares Wasser, in welchem jedoch ziemlich viele Vibrionen sich erkennen liessen, wurde mit so viel HO_2 versetzt, dass es, durch Guajaktinctur milchig gemacht, beim Zufügen von Malzauszug noch deutlichst sich bläute. Nach zwölfstündigem Stehen brachte das gleiche Wasser diese Reaction nicht mehr hervor, war also das darin vorhandene HO_2 verschwunden, während destillirtes Wasser, gleichzeitig mit derselben Menge von HO_2 vermischt, die Guajaktinctur noch immer zu bläuen vermochte. Liess ich das Cisternenwasser nur kurze Zeit aufkochen, so verhielt es sich zum Wasserstoffsuperoxyd wie das destillirte

Wasser. Möglicher Weise könnte in dem angeführten Versuche das Superoxyd dadurch zerstört worden sein, dass dessen sonst so leicht bewegliche Sauerstoffhälfte auf das im Cisternenwasser vorhandene organische Material oxydirend eingewirkt hätte; es haben jedoch meine früheren Versuche schon gezeigt, dass HO_2 gegen viele leicht oxydirbare Materien unorganischer und organischer Art, wie z. B. gegen den Phosphor, die phosphorige Säure, den Aether, Weingeist, die Pyrogallussäure, die Kohlenhydrate, das frische Eiweiss u. s. w. chemisch unthätig sich verhalte, welcher Umstand allein schon es wenig wahrscheinlich macht, dass das Wasserstoffsuperoxyd auf die organischen Materien des Cisternenwassers oxydirend eingewirkt habe. Zu dem kommen aber noch die Ergebnisse der oben erwähnten Versuche, welche zeigen, dass die mit katalytischer Wirksamkeit begabten pflanzlichen und thierischen Materien nach kurzer Erhitzung mit Wasser nicht mehr zersetzend auf HO_2 einwirken, obgleich sie deshalb nicht aufgehört haben, oxydirbar zu sein. Und eben so versteht es sich von selbst, dass durch das blosse Aufkochen des Cisternenwassers aus demselben das darin enthaltene organische Material nicht entfernt wird, welche Thatsachen zusammengenommen wohl nicht daran zweifeln lassen, dass in unserem Versuche das Wasserstoffsuperoxyd durch Katalyse verschwunden sei und somit das Cisternenwasser eine fermentartige Materie enthalten habe.

II. Ueber den thätigen Zustand der Hälfte des in dem Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs und ein darauf beruhendes höchst empfindliches Reagens auf die Blausäure und die löslichen Cyanmetalle.

Bekanntlich ist es eine charakteristische Eigenschaft des ozonisirten Sauerstoffs, als solcher mit dem Guajak eine tiefblaue Verbindung einzugehen, was in der Regel selbst dann geschieht, wenn derselbe im gebundenen Zustande sich befindet, wie er z. B. zu Fünfsiebentel in der Uebermangansäure oder zur Hälfte im Bleisuperoxyd u. s. w. vorhanden ist. Was nun das Kupferoxyd betrifft, so vermag es für sich allein die

Guajaktinctur nicht zu bläuen, d. h. thätigen Sauerstoff an das Harz abzutreten, wohl aber das an schwächere Säure, z. B. Essig- und Ameisensäure, gebundene Oxyd in ähnlicher Weise, wie dies die löslichen Eisenoxydsalze thun. Eben so bekannt ist, dass unter geeigneten Umständen das Kupferoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs an oxydirbare Materien, z. B. an Traubenzucker leicht abgiebt und zu Oxydul reducirt wird, woraus erhellt, dass diese Sauerstoffhälfte beweglicher oder thätiger als diejenige ist, welche mit dem Kupfer das Oxydul bildet. Diese Thatsachen liessen mich daher schon längst das Kupferoxyd zu den Sauerstoffverbindungen zählen, welche ich als Ozonide bezeichne.

Meines Wissens hat Pagenstecher zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die blausäurehaltige Guajaktinctur durch die Kupfersalzlösungen gebläut wird, ohne jedoch den Grund dieser Färbung anzugeben, was zu seiner Zeit auch nicht möglich gewesen wäre, weil man damals die eigenthümlichen Beziehungen des Guajaks zum Sauerstoff noch nicht genau kannte. Nach meinem Dafürhalten beruht die fragliche Bläuung ebenfalls auf dem beweglichen thätigen Zustande der Hälfte des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs, der unter geeigneten Umständen auch auf das Guajak sich überführen lässt, wie dies weiter unten gezeigt werden soll. Man nimmt drei Verbindungen des Kupfers mit Cyan an: Kupfercyanür, Cu_2Cy, Cyanid, $CuCy$, und Cyanür-Cyanid, $Cu_2Cy, CuCy$, von welchen beiden letzteren meine Versuche gezeigt haben, dass sie die Guajaktinctur sofort auf das tiefste bläuen, wie dieselben auch mit Wasser behandelt farblose Lösungen liefern, welche die gleiche Reaction in augenfälligster Weise hervorbringen und durch schweflige Säure milchig werden, in Folge der Ausscheidung von Kupfercyanür, woraus erhellt, dass diese Verbindungen, obwohl spärlich, doch noch in merklicher Menge in Wasser löslich sind.

Solche bläuende Flüssigkeiten erhält man auch beim Behandeln des wasserfreien und hydratirten Kupferoxyds, wie auch der löslichen und unlöslichen Kupfersalze mit wässriger Blausäure. Dass die Blausäure mit Kupferoxydhydrat und dem kohlensauren Oxyd Cyanür-Cyanid erzeugt, hat

schon Wöhler gezeigt, welche Verbindung auch bei der Einwirkung der gleichen Säure auf die übrigen Kupfersalze gebildet wird, wesshalb wohl angenommen werden darf, dass die Bläuung der Guajaktinctur mittelst Cyanwasserstoffs und eines Kupfersalzes immer durch das Cyanid allein bewirkt werde, da das reine Kupfercyanür diese Wirkung nicht hervorzubringen vermag. Der so tiefen Färbung des Guajakozonids halber lässt sich daher das Guajak zur Nachweisung äusserst kleiner Mengen, sowohl des Cyanwasserstoffs als des Kupferoxyds benutzen, was schon von Pagenstecher angedeutet worden ist; und wie ausserordentlich gross die Empfindlichkeit des Harzes, in Verbindung mit einem Kupfersalze angewendet, gegen die Blausäure sei, wird man aus den nachstehenden Angaben abnehmen können.

Filtrirpapier mit frisch bereiteter Guajaktinctur *) von 3 p.C. Harzgehalt getränkt und nach dem Verdunsten des Weingeists mit Wasser benetzt, das ein Zweitausendstel Kupfervitriol enthält, bläute sich augenfälligst, bei Einführung in einen 46 Liter grossen Ballon, in welchen man vorher einen einzigen Tropfen wässriger Blausäure von 1 p.C. HCy-Gehalt hatte fallen lassen.

Ein erbsengrosses Stückchen Cyankalium in eine lufthaltige 20 Liter fassende Flasche gebracht, entwickelt schon im Laufe weniger Minuten genug Blausäure, um mit der verdünnten Kupferlösung benetztes Guajakpapier unverweilt zu bläuen. Eben so lässt sich mit diesem Reagenspapier zeigen,

*) Da nach meinen neueren Versuchen selbst die von Luft vollkommen abgeschlossene Guajaktinctur im Licht die Eigenschaft verliert, durch den ozonisirten Sauerstoff gebläut zu werden, so muss dieselbe im frischen Zustande angewendet werden, wenn sie den höchsten Grad von Empfindlichkeit gegen die Blausäure besitzen soll. Eine Tinctur von 1 p.C. Harzgehalt wird nach 5—6stündiger Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts weder von Kupferlösung mit Blausäure noch von irgend einem anderen oxydirenden Agens mehr gebläut. Da selbstverständlich auch das zerstreute Licht die gleiche Wirkung obwohl langsamer auf die Harzlösung hervorbringt, so muss dieselbe im Dunkeln aufbewahrt werden, wenn sie ihre volle Empfindlichkeit als Reagens auf die Blausäure beibehalten soll, wobei es gleichgültig ist, ob die Tinctur mit Luft in Berührung steht oder nicht.

dass beim Zusammenbringen des Amygdalins mit Emulsin die Umsetzung des erstern in Blausäure u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort beginne, zu welchem Behufe man einige Milligramme des Glucosides mit einigen Tropfen Mandelmilch auf ein Uhrschälchen bringt und auf dasselbe ein gleiches Gläschen legt, an dessen Innenseite ein Streifen des mit der verdünnten Kupferlösung befeuchteten Guajakpapiers haftet, unter welchen Umständen das letztere rasch gebläut wird; in noch einfacherer Weise lässt sich der gleiche Versuch so anstellen, dass man auf das Reagenspapier selbst Amygdalin und einen Tropfen Mandelmilch bringt.

Das gleiche Reagenspapier über unverletzte (in einem Gefäss eingeschlossene) bittere Mandeln, Pfirsich-, Aprikosen-, Kirsch-, Pflaumen- und Apfelkerne oder frische Kirschlorbeerblätter aufgehangen, bleibt ungefärbt zum Beweise, dass in diesen Pflanzengebilden noch keine Blausäure vorhanden ist; werden dieselben aber zerquetscht oder auch nur zerschnitten, so entbindet sich in dem Gefässe bald so viel Blausäuredampf, dass das Reagenspapier dadurch augenfälligst gebläut wird. Aus diesen Angaben erhellt, dass das mit der Kupferlösung benetzte Guajakpapier auch als mittelbares höchst empfindliches Reagens auf das Amygdalin benützt werden kann, mit dessen Hülfe dieses Glucosid leicht da sich entdecken lässt, wo es bisher seiner geringen Menge halber noch nicht aufgefunden werden konnte.

Nach diesen Angaben braucht kaum noch bemerkt zu werden, dass mittelst der Guajaktinctur und der verdünnten Kupfervitriollösung auch noch winzigste Mengen gelöster Blausäure sich erkennen lassen. Wasser z. B., welches $^1/_{100000}$ HCy enthält, mit dem gleichen Volumen einer Guajaktinctur von 1 p.C. Harzgehalt vermischt, wird durch die Kupfervitriollösung tief gebläut, ja augenfälligst noch Wasser, das nur ein Halbmilliontel Blausäure enthält. Wird Wasser von einem Zweimilliontel Säuregehalt durch Guajaktinctur etwas milchig gemacht, so bläut sich dasselbe beim Zufügen einiger Tropfen der verdünnten Kupferlösung noch deutlich, und kaum ist nöthig noch beizufügen, dass die oben erwähnten

amygdalinhaltigen und zerquetschten Pflanzengebilde, mit einigem Wasser übergossen, sofort eine, die kupfersalzhaltige Guajaktinctur tiefbläuende Flüssigkeit liefern.

Es fragt sich nun, wie das Kupfercyanid die Guajaktinctur bläue. Werden das Kupfercyanür-Cyanid und das Cyanid als Hydrate betrachtet, so muss man zur Erklärung der Bläuung der Harzlösung annehmen, dass ein Theil des Cyans dieser Verbindungen mit dem Wasserstoff des vorhandenen Wassers zu Blausäure sich verbinde, und der dadurch frei gewordene Sauerstoff zum Harze trete, um das blaue Guajakozonid zu bilden, gemäss der Gleichung $2CuCy + 2HO + Guajak = Cu_2Cy + HCy + HO + O - Guajak$. Da für mich aus verschiedenen Gründen eine solche Wasserzersetzung wenig wahrscheinlich ist, und weder das Kupfercyanür-Cyanid noch das Cyanid für sich besteht, so bin ich geneigt anzunehmen, dass die sogenannten Hydrate dieser Verbindungen blausaures Kupferoxyd oder Kupferoxyduloxyd seien, welche bei Gegenwart von Guajak in Kupfercyanür, Blausäure, Wasser und Guajakozonid sich umsetzen, so dass also der zur Bildung der letztern Verbindung nöthige active Sauerstoff aus dem Kupferoxyd und nicht aus dem Wasser stammte. Thatsache ist, dass beim Uebergiessen des Cyanür-Cyanids mit concentrirter Guajaktinctur unter augenblicklicher Bläuung dieser Flüssigkeit sofort Blausäure auftritt, welche schon durch den Geruch aber auch an der Bläuung des mit verdünnter Kupferlösung benetzten Guajakpapiers sich erkennen lässt. Zu Gunsten der Annahme, dass in dem besagten Cyanür-Cyanid und Cyanid Blausäure enthalten ist, scheint mir auch die Thatsache zu sprechen, dass das über diesen Verbindungen aufgehangene kupfersalzhaltige Guajakpapier selbst bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich bald sich bläut, woraus erhellt, dass aus demselben einige Blausäure sich entbindet, wobei ich bemerken will, dass das blausäurefreie Cyangas diese Wirkung nicht hervorbringt. Alle die angeführten Thatsachen zeigen, dass das Guajak in Verbindung mit einem Kupfersalz ein wenigstens eben so empfindliches Reagens auf die Blausäure ist, als die Blutkörperchen vereint mit Wasserstoffsuperoxyd, vor welchen

es seiner leichten Anwendbarkeit wegen noch den Vorzug verdient.

Dass auch die alkalischen Cyanmetalle in Verbindung mit einem löslichen Kupfersalze die Guajaklösung bläuen, versteht sich von selbst, und ich finde, dass Wasser, welches nur ein Milliontel Cyankalium enthält, beim Zufügen verdünnter Kupfervitriollösung die Tinctur noch deutlich bläut.

Da der freie und in der Regel auch schon der gebundene ozonisirte Sauerstoff aus dem Jodkalium Jod frei macht, so werden in der Regel der jodkaliumhaltige Stärkekleister und die Guajaktinctur unter den gleichen Umständen gebläut. Ist es nun der im Kupferoxyd enthaltene thätige Sauerstoff, welcher bei Anwesenheit von Blausäure die Guajaktinctur bläut, so sollte derselbe unter den geeigneten Umständen die gleiche Wirkung auch auf den besagten Kleister hervorbringen. Das Kupferoxyd für sich allein vermag den letztern eben so wenig als die Guajaktinctur zu bläuen, bekannt ist aber, dass das schwefelsaure Kupferoxyd unter Bildung von Kupferjodür und Ausscheidung von Jod das Jodkalium zersetzt und deshalb den Jodkaliumkleister bläut. Dies thut indes nur die concentrirtere Lösung dieses Metallsalzes, die verdünntere aber entweder gar nicht mehr, oder nur langsam. So z. B. wird Wasser, das ein Tausendstel Jodkalium nebst einigem Stärkekleister enthält, durch Kupfervitriollösung von $^1/_4$ p.C. Salzgehalt nicht mehr gebläut. Ein Gemisch aus 10 Grm. des genannten Kleisters und 1 Grm. der besagten Kupferlösung wird jedoch durch einige Tropfen wässriger Blausäure von 1 p.C. HCy-Gehalt augenblicklich tief gebläut, was auffallender Weise nicht mehr geschieht, wenn man das gleiche Gemisch vor dem Zufügen der Blausäure noch mit einigen Raumtheilen Wasser verdünnt. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen löslichen Kupfersalze. Aus diesen Angaben erhellt somit, dass der Jodkaliumkleister zur Ermittlung der gelösten Blausäure viel weniger gut als die Guajaktinctur sich eignet; dagegen lassen sich mit Hülfe jenes Reagens noch verschwindend kleine Mengen der dampfförmigen Säure bei folgendem Verfahren nachweisen. Ein trockener Streifen jodkaliumhaltiges Stärkepapier (mittelst

eines aus 1 Th. Jodkalium, 10 Th. Stärke und 200 Th. Wasser bestehenden Kleisters bereitet), mit einer Kupfervitriollösung von $^1/_4$ p.C. Salzgehalt benetzt, bläut sich rasch beim Einführen in eine 20 Liter grosse Flasche, in welche man vorher einen Tropfen wässriger Blausäure von der oben angegebenen Stärke hatte fallen lassen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass bei längerem Verweilen des Reagenspapiers in dem Gefäss die blaue Färbung wieder verschwindet, in Folge der Umsetzung des Jods der entstandenen Jodstärke mit noch vorhandener Blausäure in Jodcyan und Jodwasserstoff.

Dieses Verhaltens des Jods zur Blausäure und der tiefblauen Färbung der Jodstärke halber kann letztere auch als höchst empfindliches Reagens auf den Cyanwasserstoff dienen, von welchem sich mit dessen Hülfe nach meinen Versuchen noch ein Zweimilliontel im Wasser nachweisen lässt, ohne dass damit schon die Grenze der Empfindlichkeit erreicht wäre. Zu derartigen Versuchen bereite ich mir die wässrige Jodstärke so, dass 1 Th. Stärke mit 500 Th. Wasser kurz aufgekocht, dann filtrirt und zu der durchgelaufenen erkalteten Flüssigkeit Jodwasser gefügt wird; da die gesättigte wässrige Jodlösung selbst schon ziemlich stark gefärbt ist, und grosse Mengen derselben durch verhältnissmässig kleine Quantitäten Blausäure entfärbt werden, so kann sie schon für sich allein als sehr empfindliches Reagens auf diese Säure benutzt werden.

Schliesslich noch eine Bemerkung über die spontane Zersetzbarkeit der Blausäure. Da dieselbe besonders im wasserfreien Zustande als eine leicht von selbst zersetzbare Verbindung gilt, so interessirte es mich, mit Hülfe des kupfersalzhaltigen Guajakpapiers zu ermitteln, ob das Licht in Verbindung mit atmosphärischem Sauerstoff zerstörend auf die dampfförmige Cyanwasserstoffsäure einwirke. Zu diesem Behufe liess ich einen Tropfen der wässrigen Säure von 1 p.C. HCy-Gehalt in eine 10 Liter fassende lufthaltige Flasche fallen, letztere wohl verschlossen einige Monate hindurch der Einwirkung des zerstreuten und unmittelbaren Sonnenlichts aussetzend. Nach dieser langen Zeit vermochte der Luftgehalt das Reagens immer noch eben so rasch wie

anfänglich zu bläuen, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen keine Zersetzung der Blausäure stattgefunden.

III. Ueber das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in der Atmosphäre.

Da nach meinen Beobachtungen bei so vielen in der atmosphärischen Luft stattfindenden langsamen Oxydationen unorganischer und organischer Materien Wasserstoffsuperoxyd erzeugt wird, so lässt sich in Betracht der Verdampfbarkeit dieser Verbindung kaum daran zweifeln, dass hiervon auch ein Theil in die Atmosphäre gelange, wie es für mich auch sehr wahrscheinlich ist, dass in Folge der in ihr fortwährend stattfindenden elektrischen Entladungen wie einiger Sauerstoff ozonisirt, so auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Ich habe mich deshalb schon seit Jahren bemüht, in dem Regenwasser das besagte Superoxyd aufzufinden, ohne dass dies aber gelungen wäre, obwohl mir zu diesem Behufe sehr empfindliche Reagentien zu Gebote standen. Aus diesen negativen Ergebnissen schloss ich jedoch keineswegs auf die Abwesenheit von HO_2 in der atmosphärischen Luft, sondern erklärte mir dieselben aus der immer noch zu geringen Empfindlichkeit meiner Reagentien, d. h. aus den äusserst kleinen Mengen des in der Atmosphäre vorhandenen Superoxyds *).

Nachdem ich die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässrigen Malzauszug als dasjenige HO_2-Reagens kennen gelernt hatte, welches alle bisherigen an Empfindlichkeit

---

*) Schon im Jahre 1863 wurde durch G. Meissner in Göttingen die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxyds im frisch aufgefangenen Gewitterregenwasser durch verschiedene Reagentien nachgewiesen. Diese Thatsache war ohne Zweifel Schönbein nicht bekannt. Wie wenig dieselbe auch von anderen Seiten berücksichtigt wurde, beweist der Umstand, dass im Jahre 1868 Houzeau der Pariser Akademie eine Abhandlung vorlegte, um zu zeigen, dass mit den gewöhnlichen Reagentien das Wasserstoffsuperoxyd im Regenwasser nicht nachzuweisen sei. (Götting. Nachr. 1863, p. 264; Compt. rend. t. **66**, p. 314.)
Ed. Hagenbach.

weit übertrifft, nahm ich meine früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand wieder auf und gelangte zu Ergebnissen, welche mich nicht im geringsten daran zweifeln lassen, dass das Wasserstoffsuperoxyd einen wohl nie fehlenden, wenn auch äusserst kleinen Bestandtheil der atmosphärischen Luft bilde. Ist aber in letzterer wirklich dieses Superoxyd enthalten, so muss es seiner Löslichkeit halber auch im Regenwasser sich vorfinden, und, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird, ist dies in der That der Fall.

Am 21. Juni dieses Jahres (1868) entdeckte ich zum ersten Mal das Vorkommen von HO_2 im Regenwasser, an welchem Tage wir in Basel ein heftiges Gewitter hatten, verbunden mit einem starken Regenfalle. Ein halbes Liter des anfänglich fallenden und im Freien mit Sorgfalt gesammelten Wassers, durch Guajaktinctur etwas milchig gemacht, bläute sich beim Zufügen wässrigen Malzauszugs ziemlich rasch auf das Augenfälligste, während selbstverständlich das destillirte Wasser diese so specifische HO_2-Reaction nicht hervorbrachte. Es wurde derselbe Versuch mit anderen Portionen des besagten Regenwassers gemacht und immer das gleiche Ergebniss erhalten.

Die zweite Versuchsreihe stellte ich am 5. Juli an, an welchem Tage ebenfalls ein reichlicher Regen bei gewitterhafter Beschaffenheit der Atmosphäre fiel, und auch in diesem Falle zeigte das aufgefangene Wasser die HO_2-Reactionen wieder in deutlichster Weise. Seither habe ich das Wasser jedes eintretenden Regens mit dem erwähnten Reagens geprüft und damit immer die augenfälligsten HO_2-Reactionen erhalten, wobei ich nicht unbemerkt lassen will, dass das später fallende Wasser schwächer als das zu Anfang des Regens gesammelte reagirte. Da nach meinen Erfahrungen selbst das noch so stark mit Wasser verdünnte HO_2 freiwillig sich zersetzt, so kann die Thatsache, dass frisch gefallenes Regenwasser, welches die HO_2-Reaction auf das augenfälligste zeigt, nach 24stündigem Stehen dieselbe nicht mehr hervorbringt, um so weniger auffallen, als die Menge des darin vorhandenen Superoxyds immer nur eine äusserst kleine ist.

Die Frage, ob die durch das Regenwasser verursachte Bläuung des Guajaks möglicher Weise nicht auch von etwas anderm als dem atmosphärischen Wasserstoffsuperoxyd herrühren könnte, beantworte ich ohne alles Bedenken im verneinenden Sinne und zwar aus folgenden einfachen Gründen. Destillirtes Wasser, mit winzigen Mengen von HO_2 versetzt, ahmt das fragliche Regenwasser in jeder Hinsicht vollkommen nach: die beiden Wasser verlieren durch Beimengung kleiner Mengen unorganischer und organischer, das HO_2 katalysirender Materien (Platinmohr, Kohle, Hefe u. s. w.) beinahe augenblicklich ihre Fähigkeit unter der Mitwirkung des Malzauszugs das Guajak zu bläuen, wie auch erwähnter Maassen beide Wasser dieses Bläuungsvermögen von selbst einbüssen. Da nur durch das Wasserstoffsuperoxyd allein das destillirte Wasser dem Regenwasser in den erwähnten Beziehungen gleich gemacht werden kann, so darf man, wie ich glaube, hieraus mit voller Sicherheit schliessen, dass auch letzteres seine positiven wie negativen Eigenschaften einem kleinen Gehalt von HO_2 verdanke. Ich halte es für wahrscheinlich, dass der Gehalt der Atmosphäre an HO_2 zu verschiedenen Zeiten ein verschiedener sei und bin geneigt zu vermuthen, dass der Hauptgrund einer solchen Veränderlichkeit in der Ungleichheit der Stärke der elektrischen Entladungen liege, welche zu verschiedenen Zeiten in der Luft Platz greifen; denn wenn auch ein Theil des atmosphärischen Wasserstoffsuperoxyds von den zahlreichen auf der Erdoberfläche stattfindenden langsamen Oxydationen herrühren kann, so verdankt doch höchst wahrscheinlich der grössere Theil desselben (gleich dem atmosphärischen Ozon) seine Entstehung den besagten elektrischen Vorgängen, und da diese bald stärker bald schwächer sind, so muss bei der Richtigkeit meiner Vermuthung auch der Gehalt der Luft, wie an Ozon so auch an HO_2, mit der wechselnden Stärke jener Entladungen gleichen Schritt halten.

Wie man leicht begreift, stützt sich die ausgesprochene Ansicht auf meine alte Annahme, dass der gewöhnliche oder neutrale Sauerstoff unter gegebenen Umständen in zwei thätige Gegensätze auseinander gehe, chemisch polarisirt werde,

oder in Ozon und Antozon gleichsam sich spalte. Bekanntlich tritt bei der Volta'schen Zersetzung des Wassers an der positiven Elektrode neben dem Ozon auch Wasserstoffsuperoxyd auf, wie das gleiche ebenfalls bei der langsamen Verbrennung des Phosphors geschieht, und dass dieses Superoxyd bei der langsamen Oxydation vieler anderen unorganischen und organischen Materien gebildet wird, haben meine neueren Mittheilungen zur Genüge dargethan. Ich bin deshalb schon längst der Ansicht, dass unter dem Einfluss elektrischer Entladungen der neutrale Sauerstoff der Atmosphäre chemisch polarisirt werde, und das dabei auftretende Antozon (⊕) mit dem in der Luft vorhandenen Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd (HO + ⊕) sich vereinige in der gleichen Weise, wie das im Wölsendorfer Flussspath vorhandene (⊕) direct mit dem Wasser zu dem besagten Superoxyd sich verbinden lässt, während erfahrungsgemäss das Ozon (⊖) diese Verbindung nicht einzugehen vermag.

Wie dem aber auch immer sein möge, so ist das gleichzeitige Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds und des Ozons in der atmosphärischen Luft eine Thatsache, welche mir eben so merkwürdig als wichtig zu sein scheint. Dass das atmosphärische Ozon seines eminent oxydirenden Vermögens halber wesentlich dazu beitrage, die fortwährend in die Luft tretenden, aus der Fäulniss organischer Materien entspringenden Miasmen zu zerstören, ist eine schon längst von mir ausgesprochene Ansicht. Es lässt sich nun nicht daran zweifeln, dass auch das im Regenwasser enthaltene Wasserstoffsuperoxyd trotz seiner geringen Menge doch gewisse Wirkungen hervorbringe, und ist denkbar, dass dasselbe namentlich auf die Vegetation einen begünstigenden Einfluss ausübe. So viel steht jedenfalls fest, dass alle in der Atmosphäre unaufhörlich stattfindenden Vorgänge ein allgemeines Interesse haben, besonders dann, wenn sie sich auf den Sauerstoff und das Wasser beziehen, welche im irdischen Haushalte der Natur eine so weit umfassende und tiefgreifende Rolle spielen.

XLIII.

Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe.

Von

J. Fritzsche.

(Im Auszuge aus dem Bullet. de St. Pétersbourg.)

(Fortsetzung von Bd. **105**, p. 129 resp. 150.)

8) In meinem am 28. Februar 1867 der Akademie vorgelegten Berichte (Bull. t. **11**, p. 385) habe ich bereits ausführlich des höchst merkwürdigen Verhaltens erwähnt, welches mein Körper $C_{14}H_{10}$ *) und noch ein anderer ihm sehr nahestehender Kohlenwasserstoff gegen das directe Sonnenlicht zeigen, indem aus ihren Lösungen durch Insolation krystallinische Körper von ganz anderen Eigenschaften ausgeschieden werden, welche durch blosses Schmelzen eine vollkommene Rückbildung in die Körper, aus denen sie entstanden sind, erleiden. Bis jetzt hatte ich diesen meinen neuen Körpern noch keine Namen geben wollen, bei dem steigenden Interesse aber, welches der von vielen Chemikern für das Anthracen von Dumas und Laurent gehaltene, und als solches bezeichnete Körper $C_{14}H_{10}$ in neuester Zeit durch seine künstliche Bildung erhalten hat, glaubte ich nicht länger anstehen zu dürfen, und habe gelegentlich bei der Versammlung der deutschen Naturforscher in Dresden jene beiden Körper mit den Namen *Photen* und *Phosen* belegt, wodurch sowohl ihr Verhalten gegen das Licht, als auch ihre nahe Verwandtschaft angedeutet werden sollen.

9) Photen nenne ich den schon im Jahre 1857 beschriebenen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$, dessen Schmelzpunkt bei + 210—212° ungefähr liegt. In dem obenerwähnten Berichte habe ich zwar p. 392 gesagt, dass ich den Schmelzpunkt nicht höher als + 207° C. gefunden habe, allein später ergab sich, dass mein Thermometer unrichtig geworden war, und ich widerrufe daher diese Angabe. Den

*) C = 12; H = 1.

in jenen Berichten enthaltenen Angaben über das Photen habe ich noch folgendes hinzuzufügen.

Die violette Fluorescenz*), welche das aus Chrysogen haltenden Lösungen durch Insolation erhaltene grossblättrige Photen (Bull. t. **11**, p. 391) im gewöhnlichen zerstreuten Tageslichte ohne alle Anwendung von Apparaten so schön zeigt, ist noch kein Kriterium für seine Reinheit. Reines Photen muss nämlich nach vorsichtigem Schmelzen, wobei es auch bei möglichster Vermeidung aller Ueberhitzung nie ganz farblos erscheint, sondern stets eine schwach-gelbliche Farbe besitzt, nach dem vollständigen Erkalten vollkommen farblos werden. Dies ist aber nicht immer der Fall, sondern auch schön fluorescirendes Photen behält oft nach dem Schmelzen und Erkalten eine mehr oder weniger gelbliche Farbe. Dies findet dann statt, wenn es eine mechanische Beimengung von Paraphoten enthält, welches bei der Insolation behufs der Zerstörung der durch Chrysogen bedingten gelben Färbung der Lösungen gebildet worden war, und so gebildet, obgleich es vollkommen farblos erscheint, doch beim Schmelzen jederzeit ein gelbes Photen liefert. Aus einem solchen Photen habe ich reines Photen erhalten, wenn ich es mit einem Gemisch von Steinkohlenöl mit starkem Alkohol übergoss, dieses Gemenge nur bis 30⁰ erhitzte und filtrirte. Dabei löst sich Photen reichlich, aber höchstens Spuren von dem ihm mechanisch aufsitzenden Paraphoten, und wenn man das beim Erkalten ausgeschiedene Photen nicht lange in der Flüssigkeit verweilen lässt, sondern bald von derselben, am besten durch Coliren durch Nesseltuch trennt, so erhält man es von der gewünschten Reinheit.

Das Auftreten der violetten Fluorescenz muss übrigens an gewisse Bedingungen geknüpft sein, denn ich erhielt, sowohl aus Lösungen als auch durch Sublimation, farblose Krystalle von reinem Photen, welche gar nicht fluorescirten. Die violette Fluorescenz ist ferner bei Kerzen-, Lampen- und

*) Dieses Namens will ich mich der Kürze halber für die in Rede stehende Erscheinung bedienen, muss es aber dahin gestellt sein lassen, ob sie damit richtig bezeichnet ist. Sie scheint mir eines eingehenden Studiums vom physikalischen Standpunkte aus nicht unwerth.

Gaslicht nicht sichtbar, bei Magnesiumlicht aber ist sie eben so schön wie bei Tageslicht. Eine der Bedingungen für das Auftreten der violetten Fluorescenz ist die vollkommene Abwesenheit jeder Spur von Chrysogen, denn auch noch so schwach dadurch gefärbtes Photen zeigt keine Spur jener Fluorescenz, während etwas stärker gelb gefärbtes eine gelbgrünliche Fluorescenz, ähnlich der des Uranglases, besitzt.

Das Photen zeigt die violette Fluorescenz nicht blos im festen, sondern auch im flüssigen, geschmolzenen Zustande. Schmilzt man ganz reines, nach dem Erkalten vollkommen farblos erscheinendes Photen in einer Probirröhre, so zeigt die noch flüssige, schwach gelblich gefärbte Masse während des Erkaltens bei auffallendem Lichte eine geringe violette Färbung; diese kann man aber bis zum tiefsten Indigoblau steigern, wenn man das geschmolzene Photen zum Kochen erhitzt und dabei so lange erhält, bis es eine braungelbe Färbung angenommen hat, und bei durchfallendem Lichte noch mit brauner Farbe durchsichtig, bei auffallendem Lichte aber braun und undurchsichtig erscheint. Sobald nun eine solche Flüssigkeit zu erstarren beginnt, was gewöhnlich vom Boden des Rohrs aus stattfindet, so tritt von dort aus eine tief-indigoblaue Färbung auf, welche sich sehr bald über die ganze mit Flüssigkeit erfüllte Fläche des Rohrs verbreitet, und erst mit dem vollständigen Erstarren verschwindet, wobei gewöhnlich ein Zeitpunkt eintritt, in dem die Masse ein dem *Lapis lazuli* ähnliches Aussehen hat. Diese ausgezeichnet schöne Erscheinung beginnt also erst bei einer bestimmten, den Erstarrungspunkt nur wenig übersteigenden Temperatur, und findet nur innerhalb enger Grenzen statt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit einen grossen Theil an diesem prachtvollen Phänomen hat*). Das diese

*) Beim Erstarren von geschmolzenem, durch Chrysogen gelbgefärbten Photen, welches eine braungelbe Flüssigkeit darstellt, findet vom Boden des Rohrs aus eine schnell an den Wänden sich weiter verbreitende Bildung von schön grasgrün erscheinenden, eisblumenartigen Krystallen statt. Diese Farbe beruht aber auf einer Täuschung, welche durch die hinter den Krystallen befindliche Flüssigkeit hervorgebracht wird, denn wenn man durch Neigung des Rohrs die Flüssigkeit hinter

Erscheinung in ihrer vollen Schönheit zeigende Photen hat nach dem Erstarren eine dunkle Farbe, zeigt aber auch dann noch deutlich einen blauen Reflex; durch das Mikroskop erkennt man, dass darin hier und da braun gefärbte Stellen als Streifen oder Adern vorhanden sind, welche jedenfalls durch die zuletzt erstarrte dunklere Flüssigkeit entstanden sind. Mit Lösungsmitteln giebt dieses Photen bräunlich gefärbte Lösungen, und auch das auskrystallisirte Photen hatte eine bräunliche Färbung und zeigte keine Fluorescenz.

Aus dem oben angeführten Verhalten schien mir hervorzugehen, dass wohl auch das Chrysogen eine ähnliche Einwirkung durch das Licht erleide, wie Photen und Phosen, und eben so wie diese beiden Körper in einen Parakörper umgewandelt werde, welcher mit dem Paraphoten zugleich niederfiele und ihm hartnäckig anhinge, indem es auch durch Umkrystallisiren mir nicht gelang, aus solchem Paraphoten ein nach dem Schmelzen farbloses Photen zu erhalten. Um über diese schon früher ausgesprochene Vermuthung ins Reine zu kommen, habe ich den bereits einmal angestellten Versuch (Bull. 9, p. 418) wiederholt und reines Chrysogen, in Steinkohlenöl gelöst, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Auch diesmal erhielt ich eine kleine Menge eines farblosen, in sternförmig vereinigten flachen Nadeln krystallisirten Körpers; als ich aber diesen in einer Glasröhre in einem Schwefelsäurebade erhitzte, fand ich, dass er schon bei + 140° C. zu einer orangegelben, beim Erkalten festwerdenden Masse schmolz. Durch Auflösen in einem Tropfen Steinkohlenöl konnte ich in dieser Substanz kein Chrysogen nachweisen, welches übrigens einen weit über 140° liegenden Schmelzpunkt besitzt; als ich aber in das enge Glasrohr, welches den bei + 140° geschmolzenen Körper enthielt, etwas ganz farbloses reines Photen brachte, und nun im Schwefelsäurebade bis gegen + 300° C. erhitzte, sublimirte

der erstarrten Masse entfernt, so erscheint diese sogleich mit der ihr eigenthümlichen gelben Farbe. Dass Fluorescenz die Ursache dieser Täuschung ist, unterliegt wohl keinem Zweifel, und ich beobachtete auch in der That zuweilen eine, wenn auch nur momentane grüne Farbe der Flüssigkeit unmittelbar vor dem Auftreten der grünen Krystalle.

von der geschmolzenen Masse aus ein gelber Körper, welcher vollkommen das Ansehen eines durch Chrysogen gefärbten Photens besass, während eine kohlige Masse im unteren Theile des Glasrohrs zurückblieb. Als ich ferner in geschmolzenes Photen etwas von dem farblosen, durch Insolation aus dem Chrysogen erhaltenen Körper eintrug, erhielt ich ebenfalls eine gelbe, fluorescirende Masse, welche jener sublimirten ganz ähnlich war, und durch Auflösen gelblich gefärbte Photenkrystalle gab. Solche Krystalle erhielt ich auch beim Auflösen des bei + 140° geschmolzenen Körpers in einer Photenlösung beim Verdampfen auf einer Glasplatte. Als ich die farblose, bei + 140° geschmolzene Masse im Schwefelsäurebade für sich höher erhitzte, nahm sie schon unter + 200° C. eine schwarzbraune Farbe an, gab aber auch jetzt beim blossen Behandeln mit Lösungsmitteln keinen Chrysogengehalt zu erkennen. Wurde aber dem bei + 200° C. schwarzbraun gewordenen Körper nun ebenfalls etwas reinstes Photen zugesetzt und im Schwefelsäurebade wie oben erhitzt, so bildete sich auch hier ein grüngelbes Sublimat. Endlich wurde nun der farblose Körper einerseits, und reines Chrysogen andererseits in dünnen Röhren im Schwefelsäurebade bis gegen + 300° C. erhitzt und dabei eine wesentliche Verschiedenheit beider Körper beobachtet. Der farblose schmolz wie früher und ging vom orangefarbenen in eine schwarzbraune Masse über, von der sich nichts sublimirte, während sich in dem Rohre mit dem Chrysogen, welches noch keine vollständige Schmelzung erlitten hatte, ein schöner krystallinischer Anflug von orangefarbenem Chrysogen in dem aus der Schwefelsäure herausragenden Theile gebildet hatte. Demzufolge kann der durch das Licht aus dem Chrysogen entstandene farblose Körper nicht einfach als Parachrysogen betrachtet werden, sondern er muss das Product eines complicirteren Processes sein. Dies ergiebt sich auch aus dem Verhalten der Lösung, aus welcher sich der farblose Körper abgesetzt hatte, denn dieser gab beim Verdunsten auf einer Glasplatte krystallinische Producte, deren eins mit Oxybinitrophoten eine in dunklen Prismen krystallisirende Verbindung gab, welche von der des Chryso-

gens sowohl, als von denen aller anderen mir bekannten derartigen Verbindungen bestimmt verschieden war. Jedenfalls bietet das Verhalten des Chrysogens gegen das Licht ein grosses Interesse dar, und ich werde mich bemühen, weitere Aufklärungen darüber zu erhalten.

10) *Oxybinitrophoten* ist der Name, welcher der Zusammensetzung des bisher als mein Reactif bezeichneten Körpers entspricht und mit welchem ich ihn fortan bezeichnen werde. Er giebt bekanntlich mit einer ganzen Reihe von festen Kohlenwasserstoffen verschiedener Abstammung Verbindungen, welche sich durch lebhafte Farben auszeichnen, und dadurch sowohl als auch durch ihre verschiedenen Krystallformen ein unschätzbares Mittel zur Erkennung und Unterscheidung dieser Körper an die Hand geben. Auf diese Verbindungen, welche ich theilweise bereits aufgezählt habe, werde ich noch oft zurückzukommen Gelegenheit haben.

11) Phosen nenne ich einen Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei + 193° C. liegt, und welcher gleich dem Photen das merkwürdige Verhalten zeigt, durch die Einwirkung des Sonnenlichts auf seine Lösungen in einen mit ganz anderen Eigenschaften begabten Körper verwandelt zu werden, in Paraphosen nämlich, welches durch blosses Erhitzen bis zum Schmelzen wieder in Phosen mit allen seinen früheren Eigenschaften zurückgebildet wird. Trotz jahrelanger Beschäftigung mit diesem Körper und zahlloser mit ihm angestellter Versuche bin ich zwar auch jetzt noch nicht im Stande, eine genaue Charakteristik desselben zu geben, weil ich noch nicht sicher bin, ob es mir gelungen ist, ein von Photen vollkommen freies Phosen zu erhalten; nichtsdestoweniger kann aber kein Zweifel obwalten, dass ein solcher, vom Photen bestimmt verschiedener Kohlenwasserstoff existirt.

Das Phosen ist in den Mutterlaugen enthalten, welche ich bei der Darstellung des Photens (Bull. t. 9, p. 392) erhielt, und welche beim fractionirten Abdestilliren des als Lösungsmittel angewendeten Steinkohlenöls Producte von sehr verschiedenen Schmelzpunkten zwischen + 210 und + 190° C. lieferten. Durch fortgesetztes Wiederauflösen und

fractionirtes Abdestilliren, so wie auch durch fractionirtes Abfiltriren der ausgeschiedenen Körper vor dem vollständigen Erkalten der Lösungen, gelingt es, Körper von + 193° C. Schmelzpunkt zu erhalten, und diese bestehen vorzugsweise aus Phosen. Zur weiteren Reinigung löste ich diese letzteren in 95procentigem Alkohol auf und erhielt dabei Flüssigkeiten, welche beim Erkalten blättrige Krystallisationen gaben, deren Ausscheidung zwar auch, wie beim Photen, vom Boden aus begann, bald aber auch in der Mitte der Flüssigkeit stattfand, und sie dann gewöhnlich bald, während sie noch ziemlich warm war, ganz erfüllte. Diese erste Ausscheidung erwies sich bei der Betrachtung durch die Lupe gewöhnlich als gleichförmige, gewundene, höchst dünne Blättchen, bei weiterem Erkalten der Flüssigkeit aber, selbst in vollkommener Ruhe, wurden diese Blättchen mit anderen kleineren, gewöhnlich zu Gruppen vereinigten Blättchen besetzt, und ich erhielt fast immer Krystallisationen, welche unter dem Mikroskop ungleichförmig erschienen, und ganz das Ansehen eines Gemenges von wenigstens zwei zusammenkrystallisirten Substanzen hatten. Erwärmt man eine solche erkaltete Flüssigkeit mit der krystallinischen Ausscheidung ganz allmählich in einem Wasserbade, so lösen sich die zuerst ausgeschiedenen, höchst feinen Blättchen gewöhnlich zuerst wieder auf, und man kann dann eine sich in der Flüssigkeit zu Boden setzende, ein körniges Ansehen habende Krystallisation auf einem Filter sammeln. Die sich zuerst ausscheidenden Blättchen dagegen kann man getrennt erhalten, wenn man, so lange sie noch ein gleichförmiges Aussehen haben, die noch warme Flüssigkeit durch Nesseltuch seihet und das darauf zurückgebliebene auspresst, wobei es zu einem überaus kleinen Volumen zusammenschrumpft. Behandelt man die durch Erwärmen wieder klar gemachte Flüssigkeit wiederholt auf gleiche Weise, bis endlich beim Erkalten nichts mehr sich ausscheidet, und dann auch die Mutterlauge durch fractionirte Abdestillation und Ausscheidung, so erhält man vielerlei einander sehr ähnliche, aber doch verschiedene Producte. Durch unzählige solche Krystallisationen hatte ich auf diese Weise schon lange vor der Entdeckung des Oxy-

binitrophotens eine grosse Menge von Producten in meistens nur kleinen Mengen erhalten, welche ich der Behandlung mit Pikrinsäure unter Mithülfe verschiedener Lösungsmittel unterwarf, in der Hoffnung, dadurch eine scharfe Trennung der verschiedenen, darin allerhand Anzeichen zufolge vermutheten Körper zu erreichen. Dass mir dies trotz vielen darauf verwendeten Fleisses nicht gelungen ist, habe ich bereits 1862 (Compt. rend., séance du 28 avril) und auch später noch einmal (Bull. t. 9, p. 207) ausgesprochen, hielt es aber für überflüssig, die Einzelnheiten dieser Arbeit zu veröffentlichen. Erst mit Hülfe des Oxybinitrophotens ist es mir gelungen, durch Darstellung verschieden gefärbter und krystallisirender Verbindungen desselben die Existenz von fünf Körpern von hohem Schmelzpunkte, und eines sechsten, dessen Schmelzpunkt unter dem Kochpunkt des Wassers liegt, in meinem Rohmateriale mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Nach dieser Abschweifung zum Phosen zurückkehrend, kann ich als sicheres Mittel, es von den begleitenden Körpern, Photen ausgenommen, zu trennen, nur seine Umwandlung in Paraphosen und nachherige Regeneration durch Schmelzen empfehlen. Man setzt zu diesem Behufe Lösungen der ungefähr bei + 193° C. schmelzenden, auf die oben angegebene Weise erhaltenen Körper in Steinkohlenöl, Alkohol oder auch Aether, welche bei der gewöhnlichen Temperatur damit gesättigt sind, dem directen Sonnenlichte aus und wartet die Ausscheidung des unlöslichen Parakörpers ab, welche je nach der Intensität des Sonnenlichts sich schneller oder langsamer einstellt und längere Zeit fortfährt, bis der grösste Theil des Phosens in den Parakörper übergeführt ist *). Durch Filtriren und Auswaschen trennt man den mehr oder weniger krystallinischen Niederschlag von aller Mutterlauge und erhitzt ihn nach dem Trocknen zum Schmelzen. Das Paraphosen bedarf, ganz ebenso wie das Paraphoten,

*) Vollkommen scheint diese Ueberführung nicht stattzufinden und bei einem zu kleinen Phosengehalte der Flüssigkeit nicht mehr vor sich zu gehen, ausserdem aber bilden sich beim Zutritte der Luft zu den Lösungen Oxydationsproducte, welche die anfangs farblosen Flüssigkeiten mehr oder weniger bräunen.

zum Schmelzen einer höheren Temperatur, als das Phosen selbst, und deshalb hört man beim Beginn des Schmelzens gewöhnlich ein Geräusch, welches dadurch entsteht, dass das gebildete Phosen durch die überhitzten Wände des Gefässes ins Kochen geräth und sich verflüchtigt.

Der so gewonnene Kohlenwasserstoff zeigte mir den bereits oben angeführten Schmelzpunkt von + 193° C. ungefähr, und besitzt in geschmolzenem Zustande eine ganz ähnliche tiefblaue Fluorescenz, wie ich sie beim Photen beschrieben habe. Auch die aus Steinkohlenöl krystallisirten flachen Blätter fluoresciren violett, allein in diesem Zustande fand ich sie dem Photen nachstehend. Eben so zeigen die Krystallisationen aus Alkohol unter gewissen Umständen eine violette Fluorescenz, da diese aber, wie ich schon früher angegeben habe, sich auch noch bei anderen festen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers findet (Bull. t. **11**, p. 391), so verliert diese Erscheinung an ihrer Wichtigkeit als Unterscheidungsmittel.

Das Phosen ist in den angegebenen Lösungsmitteln viel leichter löslich als das Photen, worüber ich später genauere Angaben mitzutheilen mir vorbehalte; dagegen ist seine Verbindung mit Oxybinitrophoten schwerer löslich, namentlich in Steinkohlenöl. Davon kann man sich sehr leicht schon dadurch überzeugen, dass man unter dem Mikroskop beide Körper mit einem Tropfen einer Lösung von Oxybinitrophoten zusammenbringt, wobei das Photen gewöhnlich erst nach einiger Zeit, das Phosen aber augenblicklich Krystalle der Verbindung giebt. Die Phosenverbindung besitzt eine dunklere Farbe als die Photenverbindung und während diese letztere bei durchfallendem Lichte eine rothviolette Farbe zeigt, erscheint die Phosenverbindung rothbraun. Zur Bestimmung der Krystallform beider Verbindungen hatte sich bei Gelegenheit der Naturforscher-Versammlung in Dresden Herr Dr. P. Groth freundlichst erboten, und aus den mir mitgetheilten Resultaten seiner Untersuchung geht hervor, dass die Verbindungen isomorph sind. Die Details seiner Untersuchungen folgen weiter unten.

Ueber die Zusammensetzung des Phosens sind die Unter-

suchungen noch nicht geschlossen, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass es mit dem Photen eine gleiche Zusammensetzung hat, und dass auch ihm die Formel $C_{14}H_{10}$ zukommt. Gegen Salpetersäure verhält sich das Phosen dem Photen ganz ähnlich und giebt damit einen dem Oxybinitrophoten entsprechenden Körper, den ich, obgleich ich ihn noch nicht analysirt habe, nicht anstehe, als *Oxybinitrophosen* zu bezeichnen. Er bildet sich zwar auch bei Anwendung von Säure von der beim Photen angegebenen Concentration, allein die Bildung ging besser von Statten, wenn ich das Verhältniss der Säure zum Wasser statt 1 zu 5, hier 1 zu 10 nahm. Die Verbindungen, welche das Oxybinitrophosen mit Kohlenwasserstoffen eingeht, haben die grösste Aehnlichkeit mit denen des Oxybinitrophoten, beide Reihen bedürfen aber noch einer genauen Vergleichung untereinander, welche bisher aus Mangel an Material nicht vorgenommen werden konnte. Auch die Reactionen des Oxybinitrophotens auf gemischte Kohlenwasserstoffe, worüber mir schon manche Erfahrungen vorliegen, erfordern noch ein genaues Studium, dem ich fortwährend meine Aufmerksamkeit schenke.

12) Ueber die Krystallformen der Verbindungen von Photen und Phosen mit Oxybinitrophoten von Dr. P. Groth.

a) Photen und Oxybinitrophoten. Krystallform monoklinoëdrisch. Verhältniss der verticalen, klinodiagonalen und orthodiagonalen Axen

$$a : b : c = 0{,}9049 : 1 : 0{,}7477.$$
$$C = 81^{0}\,5'.$$

Die Krystalle sind dünne, durchscheinende dunkelrothe Blättchen von rhombischer Gestalt, ausgedehnt nach der basischen Endfläche *c*; an den Seiten sind äusserst schmal die Flächen des Grundprisma *pp*, auf deren scharfe Kanten die schiefe Endfläche gerade aufgesetzt ist, und der hinteren (positiven) Hemipyramide *oo*. Die Flächen sind sämmtlich glänzend, aber wegen ihrer ausserordentlich geringen Grösse kömnen die Messungen einiger derselben nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen. Die Substanz ist sehr vollkommen spaltbar nach dem Prisma *p*, weshalb die Blätt-

chen sehr leicht nach diesen Richtungen, so wie nach *c*, zerbröckeln.

Die wichtigsten Kantenwinkel sind die folgenden, wobei die mit * bezeichneten der Rechnung zu Grunde gelegt sind.

	Berechnet	Beobachtet
p : p an b		* 74° 15′
„ c	105° 45′	
p : c	95° 22′	95° 35′ ungefähr
p : o	144° 41′	144° 15′
o : o (Kante Z)		* 92° 7′
o : c		* 119° 57′

Optische Untersuchung. Die Substanz besitzt ziemlich starke Doppelbrechung. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene, der Winkel derselben ist sehr gross, da die eine derselben fast in der Endfläche c, die andere ziemlich normal zu derselben steht. Die letztere sieht man unmittelbar, wenn man eines der dünnen Blättchen unter das Polarisationsmikroskop legt. Die Krystalle lassen fast nur rothes Licht durch. Der Strich ist dunkelroth.

b) Phosen und Binitrophoten. Isomorph mit der Photenverbindung. Monoklinoëdrisch. Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0{,}901 : 1 : 0{,}744.$$

$$C = 79^{0}\ 45'.$$

Die Krystalle haben dieselbe Form wie die vorigen, sind jedoch meist noch dünner, weshalb es seltener möglich ist, die seitlichen Flächen der nach der Basis ausgedehnten rhombischen Blättchen zu messen. Zudem ist die Mehrzahl nach zwei parallelen Seiten in ganz scharfe Kanten zugerundet, und zeigt also nur zwei gegenüberliegende Flächen des

Prisma p ausgebildet. *o* kommt ebenso vor, wie bei der Photenverbindung. Die Spaltbarkeit ist ebenfalls dieselbe. Zuweilen finden sich Blättchen, wie die ersten nach der Basis tafelartig, von einem viel spitzeren Prisma begrenzt, dessen Ableitungszahl sich indess nicht feststellen liess. Die Messungen sind sehr wenig genau, wie die Abweichungen der an mehreren Krystallen gefundenen Werthe zeigen.

	Berechnet	Beobachtet
p : p an b		* 74° 12′ (74° 12′ — 77° 20′)
„ c	105° 48′	
p : c		* 96° 10′ (96° 10′ — 98° 30′)
o : o (Kante Z)	91° 30′	(92 — 94°)
o : c		* 119° 30′

Der Strich ist rothbraun.

13) Von meinem verehrten Freunde Limpricht hatte ich mir, wie ich gelegentlich (Bull. t. **12**, p. 154) angeführt habe, eine Probe seines künstlich dargestellten *Anthracen* in der Absicht erbeten, zu untersuchen, ob dasselbe nur aus einem Kohlenwasserstoff bestehe, oder ob mehr als einer darin enthalten sei. Durch Gewährung meiner Bitte in den Stand gesetzt, diese Untersuchung auszuführen, habe ich gefunden, dass der mir überschickte Körper aus Photen, mit einer geringen Beimengung von Phosen bestand. Durch Behandeln mit Aether auf einer Glasplatte (Bull. t. **11**, p. 387) erhielt ich keine ausgebildeten Krystalle, wie sie das reine Photen stets liefert, sondern es bildete sich ein ziemlich undurchsichtiger, nur geringe Zeichen von Krystallisation besitzender Wulst, welchen ich als charakteristisch für einen Gehalt von Phosen gefunden habe. Durch Auswaschen des Körpers auf einem sehr kleinen Filter mit einem sehr feinen Strahle Aethers, aus einer Spritzflasche und freiwilliges Verdunsten der nur wenige Gramme betragenden Flüssigkeit an einem dunklen Orte, erhielt ich einen Rückstand, welcher die Anwesenheit von Phosen noch deutlicher zu erkennen gab. Dasselbe Resultat hat mir die Untersuchung des Anthracens ergeben, welches die Herren Gräbe und Liebermann aus Alizarin dargestellt haben, und von dem mir auf meine Bitte bereitwilligst eine Probe übersendet worden war. Endlich muss ich noch erwähnen, dass ich im Herbste 1867 auf meine

Bitte auch von Herrn Berthelot eine Probe Anthracen erhalten hatte, welche ein feines, lockeres, durch Sublimation erhaltenes Pulver darstellte und sich bei der Untersuchung als reines Photen erwies. Dies ändert aber nichts an dem Urtheile, welches ich über das Anthracen des Hrn. Berthelot (Bull. t. 12, p. 152) abgegeben habe, und gerade dass Herr Berthelot in seiner Antwort (Bull. de la soc. chim., octobre 1867, p. 225) anführt, es sei genügend gewesen, seinen Körper einmal aus Alkohol umzukrystallisiren, um einen Kohlenwasserstoff zu bekommen, welcher rothviolette Lamellen ohne irgend eine Beimengung lieferte, spricht für die Unreinheit des Präparats, welches er mir als Anthracen vorgelegt hatte, und welches mit Oxybinitrophoten blaue Lamellen gab, die zu charakteristisch für meinen bei 235° schmelzenden Körper sind, als dass ich sie hätte verkennen können. Warum hat Hr. Berthelot, der ja im Besitze meines Reactifs und meiner Körper war, diese Reinigung nicht vorgenommen, ehe er die von mir citirten Zeilen im Aprilheft des Bull. p. 288 niederschrieb?

14) *Oxyphoten* nenne ich einen Körper, welchen ich als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxybinitrophotens erhalten habe und welcher identisch ist mit dem von Anderson beschriebenen und analysirten *Oxanthracen*, aber auch identisch mit dem von Laurent schon 1835 unter dem Namen *Paranaphtalèse* beschriebenen und analysirten Körper, denn die schon damals von Laurent erhaltenen Zahlen (Ann. de Chim. et de Ph. 60, 222) stimmen sehr gut zu der Formel $C_{14}H_8O_2$.

		Ber.	Laurent		Gef.	Anderson	
C_{14}	168	80,77	80,6	81,0	80,19	80,77	80,63
H_8	8	3,85	3,6	3,6	3,99	3,92	3,99
O_2	32	15,38	15,8	15,4	15,82	15,31	15,38
	208	100,00	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00

Wenn Laurent später (Ann. de Chim. et de Ph. 72, 424) andere Zahlen bei der Analyse erhielt, so ist dies wohl durch die veränderte Darstellungsmethode zu erklären, und vielleicht auch aus dem Wunsche hervorgegangen, die Zahlen mit der für das Paranaphtalin aufgestellten Formel im Ein-

klange zu sehen. Jedenfalls ist es keinem Zweifel unterworfen, dass Laurent 1835 das reine Oxyphoten in den Händen gehabt hat.

Die Gewinnung des Oxyphotens ist schon theilweise bei der Darstellung des Oxybinitrophotens angeführt worden (Bull. t. 13, p. 144); das dabei erhaltene Rohproduct enthält 50 p.C. und mehr davon, und man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Steinkohlenöl, worin es in der Wärme viel leichter löslich ist, als bei der gewöhnlichen Temperatur. Das ihm etwa noch beigemengte Oxybinitrophoten bleibt selbst bei nicht unbedeutender Menge noch in der Lösung, wenn das Oxyphoten schon auskrystallisirt ist, und setzt sich erst später ab. So dargestellt hat es eine hellbraune Farbe, kann aber durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure farblos erhalten werden.

Eine andere, sehr expeditive Darstellung des Oxyphotens ist die folgende. Man bereitet sich heisse Lösungen von Photen einerseits und von Chromsäure andererseits in krystallisirender Essigsäure, und setzt von letzterer Lösung so lange zu ersterer hinzu, als noch eine Reduction der Chromsäure stattfindet; hierbei entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag von nadelförmigem Oxyphoten, welchen man auf einem Filter sammelt, mit Wasser auswäscht und das getrocknete Product aus Steinkohlenöl umkrystallisirt, wodurch man es in farblosen Nadeln erhält.

Endlich bidet sich das Oxyphoten auch durch allmähliche freiwillige Oxydation beim langen Stehen der Lösungen von Photen, bei Zutritt der Luft in Gefässen mit engen Oeffnungen, wobei es sich gewöhnlich in spiessigen Krystallen von gelbbrauner Farbe auf dem Boden der Gefässe absetzt.

So indifferent auch das Oxyphoten gegen Salpetersäure sich verhält, da es sich auch durch Kochen damit nicht verändert, sondern nur etwas gelöst, beim Erkalten aber unverändert wieder abgeschieden wird, so ist es mir doch gelungen, es zu nitriren. Seine Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure, welche auch Laurent schon bekannt war, hat mir dazu das Mittel an die Hand gegeben, denn auf eine

solche Lösung wirkt Salpetersäure sehr energisch ein. Löst man einen Theil Oxyphoten in 100 Th. englischer Schwefelsäure auf, so erhält man je nach der Reinheit des Oxyphotens eine gelbbraune, mehr oder weniger dunkel gefärbte Lösung. Setzt man nun zu dieser Lösung allmählich 10 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. hinzu, so findet eine bedeutende Erwärmung der Flüssigkeit statt, und bald sieht man die Farbe derselben heller werden, bis sie in ein helles Gelb übergegangen ist, worauf allmählich die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt und ein hellgelber Körper in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidet. Man lässt nun erkalten und bringt dann die Flüssigkeit mit dem in ihr schwimmenden Niederschlage auf einen Trichter, in welchem auf einer Schicht von grobem Sande eine Lage Asbest ausgebreitet ist, welche den Niederschlag zurückhält und nur das klare Säuregemisch durchlässt. Verdünnt man nun diese saure Flüssigkeit mit Wasser, so entsteht dadurch ein gelblicher Niederschlag, welcher nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen eine röthlichgelbe, zusammengebakene Masse bildet. Diese mehr als 30 p.C. vom angewendeten Oxyphoten betragende Masse löst sich grösstentheils in Steinkohlenöl, und diese Lösung enthält einen Körper, welcher gleich dem Oxybinitrophoten die Eigenschaft besitzt, mit Kohlenwasserstoffen verschieden gefärbte krystallinische Verbindungen zu geben. Ich muss mich jetzt auf diese Angabe beschränken, werde aber später weitere Mittheilungen über diesen Körper und seine Verbindungen machen. Der auf dem Asbestfilter zurückgebliebene Körper hat eine schwefelgelbe Farbe und zeichnet sich durch seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit aus. Er betrug eben so viel oder selbst etwas mehr als das angewendete Oxyphoten, und gab nach dem vollkommenen Auswaschen mit Wasser und Trocknen, beim Kochen mit Steinkohlenöl rothgelbe Lösungen, aus welchen sich beim Erkalten und Stehen geringe Mengen kleiner, gut ausgebildeter, an den Wänden der Gefässe festsitzender Krystalle ausschieden. Durch Behandeln mit Zink und Essigsäure giebt dieser Körper dunkelrothe Lösungen, und es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass er ein Nitrokörper ist.

Vom Oxyphoten habe ich nur noch vorläufig eines Versuches zu erwähnen, in welchem mir dasselbe beim Behandeln mit Zinkstaub in der Hitze neben unverändertem Oxyphoten erhebliche Mengen von Photen gegeben hat.

15) Das Verhalten der Salpetersäure gegen eine Lösung des Oxyphotens in Schwefelsäure hat mich veranlasst, einen anderen Körper ebenso zu behandeln, welchen ich aus dem schon oft erwähnten, bei + 235° C. ungefähr schmelzenden Körper durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure ganz in der, bei der Darstellung des Oxybinitrophotens befolgten Weise erhalten hatte. Dieser, auch in Steinkohlenöl nur sehr wenig lösliche Körper, welcher mit Kohlenwasserstoffen keinerlei Verbindungen einzugehen scheint, löste sich leicht mit dunkler Farbe in englischer Schwefelsäure, ohne auch beim Erwärmen schweflige Säure zu entwickeln; in dieser Lösung aber brachte Salpetersäure eine sich sogleich durch Veränderung der Farbe manifestirende Wirkung hervor, ohne dass jedoch irgend eine Ausscheidung stattfand. Durch Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser entstand ein copiöser, flockiger Niederschlag von dunkler Farbe, und dieser gab nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen eine dunkel gefärbte, amorphe Masse, welche sich grösstentheils in Steinkohlenöl löste und einen in Krystallen zu erhaltenden Körper enthielt, der mit vielen Kohlenwasserstoffen, sogar mit dem gegen Oxybinitrophoten indifferenten Naphtalin, gelbgefärbte, meist nadelförmige Verbindungen giebt. Weitere Mittheilungen darüber behalte ich mir vor.

16) Herr Mag. Wahlforss hat in der Sitzung der hiesigen chemischen Gesellschaft vom 5. December 1868 Mittheilungen über einen aus Reten, durch Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltenen Körper gemacht, welcher in orangefarbenen Nadeln krystallisirt, der Formel $C_{16}H_{14}O_2$ entspricht und *Dioxyretisten* genannt worden ist. Die Eigenschaft, welche dieser Körper mit dem Oxyphoten gemein hat, sich in concentrirter Schwefelsäure zu lösen und daraus durch Wasser unverändert wieder abgeschieden zu werden, machte es mir wünschenswerth, ihn ebenso zu behandeln, wie das Oxyphoten, um so mehr, als sowohl meine,

als auch Hrn. Wahlforss' Bemühungen, durch directe Behandlung des Retens mit Salpetersäure zur Untersuchung geeignete Nitroproducte zu erhalten, erfolglos geblieben waren. Durch Hrn. Wahlforss' Güte mit Material versehen, habe ich diesen Versuch ausführen können. 1 Th. Dioxyretisten wurde in 100 Th. englischer Schwefelsäure gelöst, und der dunkelgelb grünen Lösung 10 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. zugesetzt; dabei ging die Farbe der Flüssigkeit unter bedeutender Erwärmung sofort in eine dunkelgelbe über, setzte aber auch beim Erkalten nichts festes ab, und gab beim Eingiessen in Wasser einen flockigen, bräunlichgefärbten Niederschlag, welcher nach dem Trocknen gegen 20 p.C. mehr betrug, als das angewendete Dioxyretisten. Der so erhaltene Körper wurde in Steinkohlenöl gelöst, und diese Lösung mit Kohlenwasserstoffen zusammengebracht. Photen und Phosen gaben mir damit bis jetzt keine krystallinischen Verbindungen, dagegen giebt mein bei + 235° C. schmelzender Körper sehr leicht eine charakteristische, in dunklen, fast schwarz erscheinenden nadelförmigen Prismen krystallisirende Verbindung, und auch noch zwei andere Körper aus dem Steinkohlentheere geben krystallinische Verbindungen, welche aber ausserordentlich leicht löslich sind. Den in diesen Verbindungen enthaltenen Nitrokörper habe ich bis jetzt noch nicht isoliren können; dazu bedarf es grösserer Mengen von Material, als mir zu Gebote standen.

17) Schon vor einer Reihe von Jahren hatte ich die Beobachtung gemacht, dass aus geschmolzenem Photen während des Erstarrens ein Aufsteigen von Gasblasen stattfindet, und als ich dies bei der Naturforscher-Versammlung in Giessen (1864) erzählte, wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass H. Kopp schon 1855 beim Naphtalin ein gleiches Verhalten beobachtet habe (Ann. d. Chem. u. Pharm. **95**, 330). Seitdem hat Dr. H. Vohl beim Erkalten einer Menge von mehreren Pfunden Naphtalin eine so starke Gasentwicklung beobachtet (dies. Journ. **102**, 30), dass die Masse ins Sieden zu gerathen schien, und gefunden, dass das von Naphtalin absorbirte Gas fast 50 p.C. Sauerstoff enthielt. Ich hatte

schon lange die Erscheinung weiter verfolgt und gefunden, dass die aus meinem geschmolzenen Körper sich entwickelnden Gasblasen nur einen Theil der überhaupt beim Erstarren sich ausscheidenden ausmachten, indem ein grosser Theil derselben zwischen den in der erstarrenden Masse sich bildenden Krystallen sitzen bleibt. Dass dies der Fall ist, kann man schon durch die Lupe deutlich sehen, und wenn man eine im Erstarren begriffene Masse dann wieder vorsichtig erhitzt, wenn die Oberfläche noch flüssig ist, also von einem mechanischen Eindringen von Luft in durch Zusammenziehung entstandene Hohlräume nicht die Rede sein kann, so sieht man während des Schmelzens eine grosse Menge von Gasblasen aufsteigen, welche als solche in dem erstarrten Theile der Substanz vorhanden waren. Man kann das Schmelzen und Erkaltenlassen beliebig oft unmittelbar hintereinander wiederholen, ohne eine bedeutende Abnahme der Gasentwicklung eintreten zu sehen, und da der Grund dieser Erscheinung nur auf einem grossen Gehalte an aus der atmosphärischen Luft absorbirten Sauerstoff und Stickstoff beruhen kann, so müssen die Körper, welche dieses Verhalten zeigen, ein ausserordentlich starkes Absorptionsvermögen besitzen, weil ihnen ja, wenn man den Versuch in Probirröhren anstellt, nur sehr kurze Zeit zwischen dem Aufhören des Erhitzens und dem Beginnen des Erstarrens gegeben ist. Das Aufsteigen der Gasblasen kann man übrigens nicht blos sehen, sondern auch hören, und wenn die Wände des Rohrs, in dem man den Versuch anstellt, auch schon mit erstarrter Substanz überzogen sind, so dass man nichts mehr durch sie hindurchsehen kann, so hat man nur die Oeffnung des Rohrs an das Ohr zu halten, um noch sehr deutlich das Geräusch von auf der Oberfläche der noch flüssigen Masse zerplatzenden Gasbläschen zu hören.

Das Interesse, welches mir diese Erscheinung darbot, hat mich veranlasst, auch andere Körper während des Erstarrens zu beobachten, und ich habe gefunden, dass, wie es vorauszusehen war, die Ausscheidung von Gasblasen beim Erstarren geschmolzener Körper eine sehr allgemeine Erscheinung und nichts als ein Corollar der Ausscheidung von

Luftblasen beim Gefrieren des Wassers ist. Dabei zeigen aber manche Körper Eigenthümlichkeiten, über welche ich gelegentlich eine besondere Mittheilung zu machen mir vorbehalte.

18) Bei dem Umkrystallisiren von Paraphosen aus Steinkohlenöl sowohl als auch bei der Bildung dieses Körpers durch Insolation von Auflösungen phosenhaltiger Kohlenwasserstoffe in Steinkohlenöl hatte ich kleine, rhombische Tafeln bildende Krystalle erhalten, welche beim Uebergiessen mit Aether oder Alkohol sehr bald ihre Durchsichtigkeit verloren. Schon mit blossen Augen war dies durch das porcellanartige Ansehen zu erkennen, welches die Krystalle alsbald annahmen, noch deutlicher aber trat es unter dem Mikroskop hervor. Durch Erhitzen der Krystalle in einer Probirröhre ergab sich sofort, dass sie einen ölartigen Kohlenwasserstoff enthielten, und diesen suchte ich nun quantitativ zu bestimmen. Dazu leitete ich über das in einem horizontalen Rohre bis + 150° C. erhitzte Krystallpulver einen Luftstrom, und liess die entweichenden Oeldämpfe in einer stark abgekühlten Vorlage sich verdichten, wodurch gegen 22 p.C. eines Oels erhalten wurden, welches bei einer nur wenige Grade unter 0° liegenden Temperatur vollständig erstarrte, bei + 133° C. ungefähr kochte und sich durch einen angenehmen, an Anis erinnernden Geruch auszeichnete. Nimmt man, auf den Kochpunkt gestützt, an, das Oel habe die Zusammensetzung des Xylols, so stimmen die erhaltenen Zahlen sehr nahe zu einer Formel, welche 2 Mol. Phosen auf 1 Mol. Xylol enthält, und welche nahe an 23 p.C. Xylol verlangt. Daraus könnte man wieder vielleicht den Schluss ziehen, dass bei dem Uebergange von Phosen in Paraphosen 2 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren sich verdichten, alles dies sind aber nur Vermuthungen, über deren Zulässigkeit erst weitere Versuche entscheiden können.

Bei meinen bisherigen Versuchen über die Darstellung dieser Verbindung, welche nur in kleinem Maassstabe angestellt worden waren, fand ich, dass sie sich nicht mit jedem Steinkohlenöle bildet, und dass man nicht aus allen Mengen der Verbindung ein so leicht erstarrendes Oel erhält. Wenn

ich mich aber des mit Hülfe von Pikrinsäure aus dem Steinkohlenöle abgeschiedenen leichten Oels (s. §. 6. Bull. **18**, 154 ff.) bediente, erhielt ich stets Verbindungen, welche leicht erstarrendes Oel enthielten, und durch jenes, selbst bei − 20° C. nicht erstarrende Oel gelang es mir auch, eine Verbindung des erstarrenden Oels mit Paraphoten zu erhalten. Da mir einige Kilo jenes Oels zu Gebote stehen, hoffe ich bald genauere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

(Fortsetzung folgt.)

XLIV.

Ueber einige Benzol-Derivate.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Dec. 1868.)

Ich habe im Verlaufe der letzten Jahre eine Anzahl von Körpern beschrieben, welche ich in den verschiedenen Theilen von *Aesculus Hippocastanum* aufgefunden habe und auf die Beziehungen derselben unter einander und zu verwandten Stoffen, wie Orcin u. s. w. hingewiesen. Da aber Orcin u. dgl. Stoffe selbst Benzol-Derivate sind, so ist es wohl am Zweckmässigsten, die Beziehungen zum Benzol selbst in das Auge zu fassen.

Die künstliche Darstellung des Cumarin von Perkin und die interessante Untersuchung über das Mesitylen von Fittig waren die nächste Veranlassung, nochmals auf die besagten Stoffe zurückzukommen.

Die näheren und entfernteren Derivate des Benzol bilden die Hauptmasse der in den Vegetabilien vorkommenden Stoffe.

Die dem Benzol am nächsten stehenden Derivate lassen sich der Uebersicht halber in vier Gruppen abtheilen; diese vier Gruppen sind folgende:

I. Gruppe: Derivate des Benzols oder Benzoëgruppe.

II. Gruppe: Derivate des Phenols oder Oxybenzols oder Salicylgruppe.

III. Gruppe: Derivate des Dioxybenzols oder Aescylgruppe.

IV. Gruppe: Derivate des Trioxybenzols oder Gallusgruppe *).

In die erste Gruppe gehören Toluol, Benzalkohol und Bittermandelöl, Benzoësäure und Amygdalin. Mit Ausnahme des letzteren kommen diese Stoffe, so weit unsere Kenntnisse reichen, ziemlich selten im Pflanzenreiche vor.

$$Ꞓ_6\begin{cases}H\\H\\H\\H\\H\\H\end{cases} \qquad Ꞓ_6\begin{cases}ꞒH_3\\H\\H\\H\\H\\H\end{cases} \qquad Ꞓ_6\begin{cases}ꞒH_2ΘH\\H\\H\\H\\H\\H\end{cases}$$

Benzol $Ꞓ_6H_6$ — Toluol $Ꞓ_7H_8$ — Benzalkohol $Ꞓ_7H_8Θ$

$$Ꞓ_3\begin{cases}ꞒΘH\\H\\H\\H\\H\\H\end{cases} \qquad Ꞓ_6\begin{cases}ꞒΘΘH\\H\\H\\H\\H\\H\end{cases}$$

Bittermandelöl $Ꞓ_7H_6Θ$ — Benzoësäure $Ꞓ_7H_6Θ_2$

In die zweite Gruppe gehört die Salicylsäure, deren Methyläther wahrscheinlich in Verbindung mit einem Kohlenhydrat in *Gaultheria procumbens* und *Betula lenta* sich findet, die salicylige Säure in *Crepis* oder *Barckhousia foetida* **) und (wahrscheinlich als Helicin) in mehreren Spiraeaarten, ferner das Saligenin, das als Salicin und Populin in Weiden und Pappeln sich findet.

---

*) Es sind mehrere Körper, welche den Namen Dioxybenzol verdienen, sowie mehrere Substanzen, die man Trioxybenzol nennen könnte, bekannt. Resorcin und Hydrochinon, sowie Brenzcatechin = $C_6H_6Θ_2$ und Phloroglucin und Pyrogallussäure = $Ꞓ_6H_6Θ_3$.

**) In *Crepis foetida* kommen vielleicht auch Phenol und Bittermandelöl vor, der Geruch spricht dafür.

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

Phenol
$\mathrm{C_6H_6O}$

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

$\mathrm{C_7H_8O}$

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{CH_2OH}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

Saligenin
$\mathrm{C_7H_8O_2}$

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{COH}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

Salicylaldehyd
$\mathrm{C_7H_6O}$

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{COOH}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

Salicylsäure
$\mathrm{C_7H_6O_3}$

Mit der Salicylsäure isomer ist die Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, über deren Vorkommen in den Pflanzen noch keine sicheren Daten vorliegen.

Viel stärker vertreten als die Glieder der beiden ersten Gruppen sind die der dritten Gruppe. In diese Gruppe gehören das Hydrochinon und das damit isomere Resorcin. Das Arbutin in *Arctostaphylos Uva ursi* und in *Pyrola umbellata* ist eine Verbindung von Hydrochinon mit einem Kohlenhydrat. Das Resorcin scheint in der Form einer Umbelliferon-Verbindung in vielen harzartigen Körpern vorhanden zu sein. Das Orcin ist in manchen Flechten frei, in anderen in Verbindung mit anderen Stoffen enthalten, die Aloë enthält eine Orcinverbindung. Das Aesculetin ist ein Orcin-Derivat. Der Aldehyd der Aescylsäure *), sowie die Aescylsäure selbst kommen sehr verbreitet in Form von Verbindungen mit anderen Stoffen im Pflanzenreiche vor.

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

Hydrochinon und Resorcin
$\mathrm{C_6H_6O_2}$

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

Orcin
$\mathrm{C_7H_8O_2}$

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\\ \mathrm{CH_2OH}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

Aescylalkohol
$\mathrm{C_7H_8O_3}$

---

*) Aescylsäure schreibe ich statt dem Namen Protocatechusäure.

$$C_6\begin{cases}OH\\OH\\COH\\H\\H\\H\end{cases} \qquad\qquad C_6\begin{cases}OH\\OH\\COOH\\H\\H\\H\end{cases}$$

Aescylsäure-Aldehyd $C_7H_6O_3$ — Aescylsäure $C_7H_6O_4$

Das Maclurin ist nach den Versuchen von Hlasiwetz die Verbindung der Aescylsäure mit Phloroglucin, der Gerbstoff, der sich in der Rosskastanie, in Epacris, in Tormentilla u. s. w. findet, ist die Verbindung des Aescylsäurealdehyds mit Phloroglucin.

$$\underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Aescylsäure}} = \underbrace{C_{13}H_{10}O_6}_{\text{Maclurin}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_7H_6O_3}_{\text{Aescylsäure-Aldehyd}} = \underbrace{C_{13}H_{10}O_5}_{\text{Kastanien-Gerbstoff}} + H_2O.$$

Diesen beiden Körpern zunächst verwandt ist das Luteolin. Es ist die Verbindung des Phloroglucin mit Aescylsäure und Aescylsäurealdehyd.

$$\underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Aescylsäure}} + \underbrace{C_7H_6O_3}_{\text{Aescylsäure-Aldehyd}} = \underbrace{C_{20}H_{14}O_8}_{\text{Luteolin}} + 2(H_2O).$$

Das Quercetin ist sowohl für sich, als in Verbindung mit verschiedenen Kohlenhydraten in sehr vielen Pflanzen aufgefunden worden. Es zerfällt nach Hlasiwetz bei der Einwirkung von Alkalien in Quercetinsäure und Phloroglucin. Die Quercetinsäure aber ist eine Verbindung von 2 At. Aescylsäurealdehyd, die durch 1 At. CO vereinigt sind, das 1 At. Wasserstoff in jedem der beiden Aldehydatome vertritt.

$$\begin{array}{l}C_6\begin{cases}COH\\OH\\OH\\H_2\end{cases}\\ \quad CO\\ C_6\begin{cases}H_2\\OH\\OH\\COH\end{cases}\end{array}$$

Durch Behandlung mit Alkalihydrat zerfällt sie zuerst in Aescylsäure und eine zweite Säure, $= \mathrm{Ȼ}_8\mathrm{H}_6\Theta_5$, die durch fortgesetzte Behandlung mit Alkalihydrat zu Kohlensäure und Aescylsäure wird.

Durch Behandlung des Quercetin mit Natriumamalgam hat Hlasiwetz den Alkohol der Aescylsäure dargestellt, $= \mathrm{Ȼ}_7\mathrm{H}_8\Theta_3$. Der Aldehyd der Aescylsäure verwandelt sich durch diese Behandlung in den entsprechenden Alkohol, wie die salicylige Säure zu Saligenin wird, und der Essigsäurealdehyd nach Würtz zu Alkohol. Die Aescylsäure wird durch Behandlung mit Natriumamalgam ebenso wenig in den entsprechenden Alkohol übergeführt, als die Essigsäure dadurch zu Weingeist wird.

Das Orcin entspricht in dieser Gruppe dem Toluol in der ersten Gruppe. Das Aesculetin, welches sowohl frei als in der Form von Aesculin in der Rosskastanie vorkommt, ist ein Orcin-Derivat. Der Aescylsäurealdehyd oder die äscylige Säure kommt in Form verschiedener Verbindungen in der Rosskastanie vor und die Umwandlung in Orcin besteht in einer Reduction, in einem Eintritt von H_2 an die Stelle von Θ.

$$\underbrace{\mathrm{Ȼ}_6\left\{\begin{array}{l}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{ȻH}_3\\ \mathrm{H}_3\end{array}\right.}_{\text{Orcin}} \qquad \underbrace{\mathrm{Ȼ}_6\left\{\begin{array}{l}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{Ȼ}\Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{H}_3\end{array}\right.}_{\text{Aescylige Säure}}$$

Wenn aus Orcin sich Aesculetin bilden soll, so muss Oxalsäure zu dem Orcin hinzutreten.

$$\underbrace{\mathrm{Ȼ}_7\mathrm{H}_8\Theta_2}_{\text{Orcin}} + \underbrace{\mathrm{Ȼ}_2\mathrm{H}_2\Theta_4}_{\text{Oxalsäure}} = \mathrm{Ȼ}_9\mathrm{H}_6\Theta_4 + 2(\mathrm{H}_2\Theta).$$

Die Oxalsäure ist schon vor vielen Jahren in *Aesculus Hippocastanum* aufgefunden worden. Die Zusammensetzung des Aesculetin wird hiernach durch die Formel

$$\mathrm{Ȼ}_6\left\{\begin{array}{l}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{ȻH}=\begin{array}{l}\mathrm{Ȼ}\Theta\\ \mathrm{Ȼ}\Theta\end{array}\\ \mathrm{H}_3\end{array}\right.$$

die des Hydräsculetin durch die Formel

$$\mathrm{Ȼ}_6\left\{\begin{array}{l}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{ȻH}=\begin{array}{l}\mathrm{Ȼ}\Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{Ȼ}\Theta\mathrm{H}\end{array}\\ \mathrm{H}_3\end{array}\right.$$

die der Aesculetinsäure durch die Formel

$$\Theta_6\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H=\begin{matrix}\Theta\Theta\Theta H\\ \Theta\Theta H\end{matrix}\\ H_3\end{cases}$$

die des Paraäsculetin durch die Formel

$$\Theta_6\begin{cases}\Theta>\\ \Theta\\ \Theta H=\begin{matrix}\Theta\Theta H\\ \Theta\Theta H\end{matrix}\\ H_3\end{cases}$$

ausgedrückt.

Die Eigenschaften und das Verhalten der verschiedenen Substanzen stimmen mit dieser Anschauung wohl überein, so der leichte Uebergang des Aesculetin in Oxalsäure durch Einwirkung von Salpetersäure. Die Bildung von dem Aescorceïn bei Behandlung des Paraäsculetin mit Ammoniak und Luft. Die Bildung von Ameisensäure bei der Behandlung des Aesculetin mit Alkalihydraten in siedender Lösung erklärt sich aus der Leichtigkeit, mit der $\Theta\Theta$ unter diesen Verhältnissen zu Ameisensäure wird. Aus eben diesem Grunde wird dabei nicht Oxalsäure und Orcin regenerirt, sondern es entsteht statt Orcin eine Anzahl von Körpern, die durch Oxydation in Aescylsäure oder häufiger in die isomere Aescioxalsäure übergehen.

In die vierte Gruppe gehört die Gallussäure und deren Aldehyd, der wahrscheinlich identisch ist mit der sogenannten Hypogallussäure von Matthiessen und Foster und die Stammsubstanz des Meconin, der Opiansäure, Hemipinsäure u. s. w. ist.

Die Zusammensetzung dieser Körper wäre folgende:

$$\Theta_6\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ H\\ H\\ H\end{cases} \qquad \Theta_6\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H_3\\ H\\ H\end{cases} \qquad \Theta_6\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H_3\Theta H\\ H\\ H\end{cases}$$

Phloroglucin $\Theta_6H_6\Theta_3$ — $\Theta_7H_8\Theta_3$ — Gallussäure entsprechender Alkohol $\Theta_7H_8\Theta_4$

$$C_6\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ C\Theta H\\ H\\ H\end{array}\right. \qquad\qquad C_6\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ C\Theta\Theta H\\ H\\ H\end{array}\right.$$

Gallussäure-Aldehyd $C_7H_6\Theta_4$ — Gallussäure $C_7H_6\Theta_5$

Die Gallussäure ist schon in Pflanzen aufgefunden worden, welche den verschiedensten Familien angehören, oft begleitet von Tannin, das in reinem Zustand noch unbekannt ist. In nächster Beziehung steht die Ellagsäure, deren Vorkommen sehr selten zu sein scheint. Von dem Phloroglucin war schon bei dem Maclurin, Luteolin und Kastaniengerbstoff die Rede. Das Phloridzin und Isophloridzin sind Phloroglucinverbindungen, ebenso das Scoparin und wahrscheinlich sehr viele andere Pflanzenstoffe, die noch nicht näher untersucht sind. Das Morin ist nach den Versuchen von Hlasiwetz eine Verbindung von zwei Atomen Phloroglucin.

Seine Formel ist zu schreiben:

$$\begin{array}{l} C_6\left\{\begin{array}{l}H_3\\ \Theta H\\ \Theta H\\ \Theta\end{array}\right. \\ \qquad\quad > \\ C_6\left\{\begin{array}{l}\Theta\\ \Theta H\\ \Theta H\\ H_3\end{array}\right.\end{array}$$

Tritt nascirender Wasserstoff an die beiden Sauerstoffatome, welche 2 At. Phloroglucin zusammenhalten, so entstehen 2 At. von Phloroglucin. Wird Morin mit $K\Theta H$ behandelt, so entsteht 1 At. Phloroglucin unter Aufnahme von 1H aus $K\Theta H$ und 1 At. von

$$C_6\left\{\begin{array}{l}\Theta\Theta K\\ \Theta H\\ \Theta H\\ H_3\end{array}\right.$$

welche Verbindung durch ΘH_2 sich umsetzt in $C_6H_6\Theta_3$ und in $K\Theta H$.

An diese primären Derivate des Benzols schliessen sich andere an, welche als Producte der Einwirkung von fetten Säuren auf einzelne Glieder dieser vier Gruppen anzusehen

sind. Meist sind es die Aldehyde dieser Gruppen und Essigsäure, welche auf einander wirken.

Der Aldehyd der Benzoësäure und Essigsäure geben Zimmtsäure, die wir in manchen Pflanzen finden. Statt ihr tritt als Reductionsproduct das Zimmtöl auf oder auch der entsprechende Alkohol, dessen zimmtsauren Aether wir im *Styrax liquidus* finden.

$$\underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} C\Theta H \\ H_5 \end{matrix} \right.}_{\text{Bittermandelöl}} \quad \underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} CH = CH - C\Theta\Theta H \\ H_5 \end{matrix} \right.}_{\text{Zimmtsäure}} \quad \underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} CH = CH - C\Theta H \\ H_5 \end{matrix} \right.}_{\text{Zimmtöl}}$$

$$C_7H_6\Theta \qquad C_9H_8\Theta_2 \qquad C_9H_8\Theta$$

$$\underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} CH = CH - CH_2\Theta H \\ H_5 \end{matrix} \right.}_{\text{Zimmtalkohol}}$$

$$C_9H_{10}\Theta$$

Die salicylige Säure giebt mit Essigsäure Cumarsäure, die Zwenger neben dem Anhydrid dieser Säure, dem Cumarin und der Hydrocumarsäure oder Melilotsäure in *Melilotus officinalis*, aufgefunden hat. Das Cumarin ist in den Blättern einer Orchidee, in *Dipterix odorata* und *Asperula odorata* enthalten.

$$\underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ C\Theta H \\ H_4 \end{matrix} \right.}_{\text{Salicylige Säure}} \quad \underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ CH = CH - C\Theta\Theta H \\ H_4 \end{matrix} \right.}_{\text{Cumarsäure}} \quad \underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ CH_2 - CH_2 - C\Theta\Theta H \\ H_4 \end{matrix} \right.}_{\text{Hydrocumarsäure}}$$

$$C_7H_6\Theta_2 \qquad C_9H_8\Theta_3 \qquad C_9H_{10}\Theta_3$$

$$\underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} CH = CH - C\Theta\Theta \\ H_3 \end{matrix} \right.}_{\text{Cumarin}}$$

$$C_9H_6\Theta_2$$

Der Aldehyd der Aescylsäure tritt mit Essigsäure zu Kaffeesäure zusammen. Diese wird nach Hlasiwetz durch Alkalien in Essigsäure und Aescylsäure zersetzt.

$$\underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \\ C\Theta H \\ H_3 \end{matrix} \right.}_{\text{Aescylige Säure}} \quad \underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \\ CH = CH - C\Theta\Theta H \\ H_3 \end{matrix} \right.}_{\text{Kaffeesäure}}$$

$$C_7H_6\Theta_3 \qquad C_9H_8\Theta_4$$

Hydrozimmtsäure und Hydrokaffeesäure, welche der Melilotsäure entsprechen, sind bis jetzt in keiner Pflanze gefunden worden.

Wollte man das Aesculetin als Anhydrid der Aesculetinsäure von dem Aescylsäurealdehyd ableiten, so könnte das Aesculetin nicht durch Einwirkung von Essigsäure auf diesen Aldehyd gebildet werden, sondern es müsste die Glycolsäure oder Oxyessigsäure bei der Aesculetinbildung interveniren.

Die Formel des Aesculetin müsste dann

$$C_6 \begin{cases} OH \\ CH_2 - CO - COO \\ H_3 \end{cases}$$

geschrieben werden.

Die Gründe, welche dafür sprechen, dass das Aesculetin ein Derivat des Orcin sei, sind eben angegeben worden.

Seit Berthelot gezeigt hat, dass das Benzol nichts anderes sei als Triacetylen, habe ich mir über die Lagerung der Atome im Benzol eine Vorstellung gebildet, die wenig von derjenigen abweicht, die Buff über das Benzol ausgesprochen hat. Ich schreibe das Acetylen $H-C\equiv C-H$, das ölbildende Gas

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = C = C = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

das Methyl oder den Aethylwasserstoff

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \equiv C - C \equiv \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$$

In Folge dessen das Benzol:

$$\begin{array}{ccccccc} H & - & C & = & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & = & C & - & H \end{array}$$

Nachdem die Annahme eines zweiatomigen Kohlenstoffs nicht zur Erklärung irgend einer Thatsache führt, die nicht ebenso gut ohne diese Annahme erklärlich wäre, verwerfe ich diese Annahme ganz und gar. Entweder sind in den nicht gesättigten Verbindungen des Kohlenstoffs die Affinitäten, die nicht durch andere Elemente gesättigt sind, frei,

d. h. diese Verbindungen haben Lücken, oder diese Affinitäten sind durch Kohlenstoffaffinitäten wechselseitig ausgeglichen.

Schreibt man die Formel des Benzol, wie es hier geschehen ist, so drängt sich die Frage auf, ob alle Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig sind? Es lässt sich ein Beweis weder dafür noch dagegen, nach dem heutigen Stand der Kenntnisse mit Schärfe führen, aber wahrscheinlicher ist es, dass die zwei Wasserstoffatome, welche an den mittleren zwei Kohlenstoffatomen angelagert sind, nicht gleichwerthig sind mit den übrigen vier Atomen Wasserstoff.

Eine Verbindung:

```
H—Ɵ=Ɵ—H
   |   |
H—Ɵ—Ɵ—R
   |   |
H—C=Ɵ—H
```

dürfte isomer aber nicht identisch mit

```
H—Ɵ=Ɵ—R
   |   |
H—Ɵ—Ɵ—H
   |   |
H—Ɵ=C—H
```

sein. Wie aus dem bis jetzt Erörterten hervorgeht, ist eine grosse Anzahl der Bestandtheile der Pflanzen anzusehen als entstanden aus Benzol, durch Substitution des Wasserstoffs in demselben durch $ƟH_3$, ƟƟH, ƟƟƟH u. s. w. Andere Substanzen erscheinen als Substitutionsproducte von mehreren Benzolatomen, die durch polyaffine Gruppen zusammengehalten werden oder durch mehratomige Elemente.

Nach den Versuchen von Berthelot giebt es Abkömmlinge des Benzol, in denen mehrere Benzolatome in anderer Weise zusammenhängen, indem der Kohlenstoffkern oder das Kohlenskelett eines Benzolatoms mit dem eines zweiten zu einem Ganzen verbunden wird durch den Kohlenstoff einer anderen Verbindung. So wäre das Anthracen eine Verbindung von zwei Benzolatomen durch ein Atom von Acetylen, dessen beide Kohlenatome mit $Ɵ\alpha$ in der Formel bezeichnet sind. Es wird hier eine Gleichwerthigkeit der H-Atome noch unwahrscheinlicher als beim Benzol selbst.

```
H—C══C—H
  |   |
H—C——C—H
  |   |
  C══C
  |   |
H—Cα—Cα—H
  |   |
  C══C
  |   |
H—C——C—H
  |   |
H—C══C—H
```

Ueber einige Substanzen, welche man für Anthracen-Derivate erklärt hat, weil sie mit Zinkstaub destillirt Anthracen geben, werde ich hoffentlich bald in der Lage sein, ausführlicher zu sprechen, hier habe ich des Anthracen nur Erwähnung gethan, weil es mir nöthig schien darauf aufmerksam zu machen, dass Anthracen-Derivate nichts als gleichfalls Benzol-Derivate sind.

Zu den Benzol-Derivaten, welche von zwei Atomen Benzol abzuleiten sind, die durch polyaffine Kohlenstoffverbindungen zusammengehalten werden, gehören allem Anscheine nach eine Anzahl von jenen eigenthümlichen Körpern, die in den Flechten aufgefunden wurden.

So z. B. scheint die Vulpinsäure ein derartiges Benzol-Derivat zu sein.

$$\underbrace{\begin{array}{l} C_6\left\{\begin{array}{l} COO-CH_3 \\ CH_3 \\ H_3 \\ CO \end{array}\right. \\ C_6\left\{\begin{array}{l} OO \\ CO \\ CH_3 \\ H_2 \end{array}\right. \end{array}}_{\text{Vulpinsäure}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l} C_6\left\{\begin{array}{l} COOH \\ CH_3 \\ H_3 \end{array}\right. \\ C^{IV}<\begin{array}{l} OH^{1} \\ H^{1} \end{array} \\ C_6\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ H_2 \\ H^{1} \\ H^{1} \end{array}\right. \end{array}}_{\text{Oxatolylsäure}}$$

Sie zerfällt nach Strecker, je nachdem man sie mit Baryt oder Kali behandelt, in Oxalsäure und α-Tolylsäure, oder in Kohlensäure und Oxatolylsäure, während Methylalkohol abgeschieden wird. Die α-Tolylsäure ist aber

$$Ɵ_6 \left\{ \begin{array}{l} ƟΘΘH \\ CH_3 \\ H_4 \end{array} \right.$$

die Oxalsäure

$$< \begin{array}{l} ƟΘΘH \\ ƟΘΘH. \end{array}$$

Die Zusammensetzung der Oxatolylsäure wäre durch die beistehende Formel auszudrücken. Die Atome H^{I} bedeuten denjenigen Wasserstoff, welcher aus $2(ΘH_2)$ in die Vulpinsäure eintreten musste, während der Sauerstoff $2(ƟΘ)$ der Vulpinsäure zu Kohlensäure verwandelte.

Ich gehe jetzt über zu einer Anzahl von Verbindungen, die zu dem Benzol in einer anderen Beziehung stehen. Wenn die Affinitäten des Kohlenstoffs, durch welche die Kohlenstoffatome im Benzol aneinander hängen, nach und nach durch die Affinitäten anderer Elemente neutralisirt werden und somit der Zusammenhang der Kohlenstoffatome im Benzol gelockert wird, so muss eine Reihe von Verbindungen entstehen, die als Derivate der Kohlenwasserstoffe, $Ɵ_6H_8$, $Ɵ_6H_{10}$, $Ɵ_6H_{12}$, $Ɵ_6H_{14}$, aufgefasst werden können. Dadurch findet ein Uebergang aus der Benzolgruppe zur Fettgruppe statt, denn $Ɵ_6H_{14}$ gehört dieser letzteren an. Es ist aus den beistehenden Formeln diese successive Lockerung der Kohlenstoffbindung in dem Benzol ersichtlich. Es ist auch denkbar, dass eine Anzahl von Isomerien entstehen kann, durch die ungleiche Art, wie die Lockerung vor sich geht; ich habe nur durch ein paar Beispiele darauf hingedeutet, da es sich hier nicht um Vollständigkeit handelt.

```
  Benzol
  Ɵ6H6          Ɵ6H8           Ɵ6H10           α. Ɵ6H12
H—Ɵ=Ɵ—H       H—Ɵ=Ɵ—H       H      H        H      H
  |  |          |  |          >Ɵ—Ɵ<          >Ɵ—Ɵ<
H—Ɵ—Ɵ—H       H—Ɵ—Ɵ—H       H  |  |  H      H  |  |  H
  |  |          |  |        H—Ɵ—Ɵ—H        H—Ɵ  Ɵ—H
H—Ɵ=Ɵ—H       H      H        |  |           |  |
               >Ɵ—Ɵ<        H      H        H      H
              H      H        >Ɵ—Ɵ<          >Ɵ  Ɵ<
                            H      H        H  |  |  H
                                               H  H
```

```
β. C6H12           α. C6H14           β. C6H14

H      H           H      H             H   H
 >C—C<              >C—C<               |   |
H |  | H           H |  | H          H   |   |   H
H |  | H           H |  | H           >C   C<
 >C  C<             >C  C<           H  |   |  H
H |  | H           H |  | H             |   |
H |  | H           H |  | H          H—C———C—H
 >C—C<              >C  C<           H  |   |  H
H      H           H  |  | H           >C   C<
                      |  |           H  |   |  H
                      H  H              |   |
                                        H   H
```

In der Rosskastanie so wie in fast allen Pflanzen, die ich untersucht habe, fand ich Citronsäure. Die Zusammensetzung lässt sie als Derivat des Kohlenwasserstoffs, C_6H_8, erscheinen. Die Aconitsäure erscheint als Abkömmling eines vom Benzol verschiedenen C_6H_6.

```
HOOC=COOH              HOOC=COOH
    |  |                   |  |
HO—C—COOH                  C—COOH
    |  |                   ‖  |
H   |  |  H                |  |  H
 >C—C<                 H—C—C<
H         H                     H
─────────────          ─────────────
  C6H8O7                  C6H6O6
 Citronsäure            Aconitsäure
```

In vielen Pflanzen findet sich, wie auch in den Rosskastanien, Traubenzucker neben Citronsäure. Der Traubenzucker ist ein Derivat von C_6H_{12}.

```
HO      OH
  >C—C<
HO |  | OH
H  |  |  H
  >C—C<
H  |  |  H
H  |  |  H
  >C—C<
HO      OH
──────────
 C6H12O6
Traubenzucker
```

Als ein Derivat von C_6H_{10} ist die Chinovasäure anzusehen, die neben dem Kastaniengerbstoff in der Tormentillwurzel sich findet, wie das Aescigenin sich neben demselben Gerbstoff in der Rosskastanie vorfindet. Ich habe vor einiger Zeit für das Aescigenin die Formel, $C_{12}H_{20}O_2$, für einen Begleiter dieser Substanz die Formel, $C_{11}H_{18}O_2$, für das Caïncetin die Formel, $C_{14}H_{24}O_2$, für das Sapogenin, $C_{14}H_{22}O_2$, ausgemittelt. Die folgenden Formeln zeigen die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung dieser nahe verwandten Stoffe.

$$\underbrace{\begin{matrix}C_6\begin{cases}C\Theta\Theta H\\ H_8\\ C_5H_{10}\end{cases}\!\!>\\ C_6\begin{cases}C_5H_{10}\\ H_8\\ C\Theta\Theta H\end{cases}\end{matrix}}_{C_{24}H_{38}\Theta_4} \qquad \underbrace{C_6\begin{cases}C\Theta\Theta H\\ H_8\\ C_5H_{11}\end{cases}}_{C_{12}H_{20}\Theta_2} \qquad \underbrace{C_6\begin{cases}C\Theta\Theta H\\ H_8\\ C_4H_9\end{cases}}_{C_{11}H_{18}\Theta_2}$$

Chinovasäure — Aescigenin

$$\underbrace{C_6\begin{cases}C\Theta\Theta H\\ H_8\\ C_7H_{15}\end{cases}}_{C_{14}H_{24}\Theta_2} \qquad \underbrace{C_6\begin{cases}C\Theta\Theta H\\ H_6\\ C_7H_{15}\end{cases}}_{C_{14}H_{22}\Theta_2}$$

Caïncetin — Sapogenin

Es bedarf noch der Rechtfertigung, warum ich C_5H_{10}, C_5H_{11}, C_4H_9, C_7H_{15}, in diesen Verbindungen angenommen habe, man könnte statt

$$C_6\begin{cases}C\Theta\Theta H\\ H_8\\ C_5H_{10}\end{cases}$$

auch schreiben

$$C_6\begin{cases}C\Theta\Theta H\\ H_4\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{cases}$$

Der Grund, warum ich diese höher zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe in die Formeln eingeführt habe, ist folgender: In den Pflanzen kommt nicht Aescigenin allein an ein Kohlenhydrat gebunden vor, sondern auch eine Verbindung von der Formel

$$C_6\begin{cases}C\Theta\Theta H\\ C_3H_5\Theta\\ H_7\\ C_5H_{11}\end{cases}$$

und eine zweite

$$C_6\begin{cases}C\Theta\Theta H\\ C_4H_7\Theta\\ H_7\\ C_5H_{11}\end{cases}$$

Ebenso kommt in der Caïncawurzel nicht eine Verbindung von Caïncetin mit einem Kohlenhydrat vor, sondern ein abgeleitetes Product, welches als entstanden aus Buttersäure und Caïncetin anzusehen ist. Es scheint nun wahrschein-

licher als jede andere Bildungsweise die, dass aus $\text{Ȼ}_4\text{H}_7\text{Ɵ}$, $\text{Ȼ}_3\text{H}_5\text{Ɵ}$ u. s. w. sich $\text{Ȼ}_4\text{H}_8$, $\text{Ȼ}_3\text{H}_7$ u. s. w. bilden, dass also diese Verbindungen an der Stelle von einem Atom Wasserstoff ebenso enthalten sind, wie $\text{Ȼ}_4\text{H}_7\text{Ɵ}$, $\text{Ȼ}_3\text{H}_5\text{Ɵ}$ u. dgl.

Es wäre nicht schwierig, die Anzahl der Stoffe in grösserer Menge aufzuführen, die sich zum Benzol in ähnlicher Weise verhalten, wie die hier aufgezählten. Die Anzahl würde aber auch, wenn sie grösser wäre, nicht mehr beweisen, als die hier aufgeführte beschränkte Zahl dieser Substanzen zu beweisen im Stande ist.

Merkwürdig ist es immerhin, dass gerade die Aneinanderlagerung von sechs Atomen Kohlenstoff das Gerüste abgiebt, auf dem fast alle Bestandtheile der Vegetabilien aufgebaut sind.

XLV.

Ueber Catechin und Catechugerbstoff.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 59. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Januar 1869.)

In der vorstehenden Abhandlung habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass im Pflanzenreiche Verbindungen sehr verbreitet vorkommen, welche in naher Beziehung zur Aescylsäure oder der sogenannten Protocatechusäure stehen.

Hlasiwetz hat gefunden, dass das Maclurin das Phloroglucid dieser Säure ist, und ich habe nachgewiesen, dass der Gerbstoff der Rosskastanie das Phloroglucid des Aldehyds dieser Säure ist. Eine Verbindung dieses Körpers mit einem Kohlenhydrat hat Grabowski in der Ratanhiawurzel aufgefunden.

Das Phloroglucid des Aescylalkohols ist das Catechin.

Es liegen zahlreiche Analysen des Catechin vor, welche von verschiedenen Chemikern mit Catechin aus verschiedenen Catechusorten ausgeführt wurden, so dass über die Zusammensetzung des Catechin kein Zweifel obwalten kann.

Es hat sich ferner durch die Untersuchung von Neubauer ergeben, dass das Catechin keinen Zucker bei der Behandlung mit Mineralsäuren liefert; Kraut und van Delden haben gezeigt, dass nur Catechuretin und Wasser dabei gebildet werden, ferner dass das Catechin mit Kalihydrat geschmolzen Aescylsäure giebt. Hlasiwetz hat neben dieser Säure Phloroglucin unter Entwicklung von Wasserstoff bei dieser Behandlung des Catechin erhalten.

In letzter Zeit hat J. Löwe eine Untersuchung des Catechin und des Catechugerbstoffs veröffentlicht.

Alle bis jetzt an dem Catechin gemachten Beobachtungen erklären sich leicht und einfach, wenn man dasselbe als die Verbindung von Phloroglucin mit Aescylalkohol ansieht, und die zahlreichen Analysen des Catechin und seiner Umwandlungsproducte stehen damit im Einklang.

Das Catechin erhält demnach die Formel $\Theta_{13}H_{12}\Theta_5$.

$$\underbrace{\Theta_{13}H_{12}\Theta_5}_{\text{Catechin}} + \Theta H_2 = \underbrace{\Theta_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{\Theta_7H_8\Theta_3}_{\text{Aescylalkohol}}.$$

	Ber.
Θ_{13}	62,90
H_{12}	4,84
Θ_5	32,26
	100,00

Die Analysen von Neubauer, Svanberg und Zwenger geben 62,54—62,38 p.C. Kohle und 5,17—4,78 p.C. Wasserstoff. Der etwas geringere Kohlen- und Wasserstoffgehalt bei einer so leicht oxydirbaren, schwer zu trocknenden Substanz hat nichts Befremdendes.

Die Zahlen, welche Löwe bei seinen Analysen fand, entsprechen einer noch $\frac{1}{4}$ $H_2\Theta$ enthaltenden Substanz.

	Ber.	Gef.
C_{13}	61,78	61,69
$H_{12,5}$	4,95	4,90
$\Theta_{5,25}$	33,27	33,41
	100,00	100,00

Der Catechugerbstoff ist isomer, vielleicht polymer mit Catechin. Löwe fand für diese Substanz fast dieselben Zahlen bei der Analyse, wie für das Catechin. Er entsteht mit Leichtigkeit aus dem Catechin, wie aus den Versuchen von Neubauer und Löwe hervorgeht.

Die von Löwe gefundene Zusammensetzung des Catechugerbstoffs oder amorphen Catechin ist folgende:

	Ber.	Gef. von Löwe				
C_{13}	61,78	61,96	61,98	61,80	61,97	61,95
$H_{12,5}$	4,95	5,05	4,55	4,81	4,91	4,70
$O_{5,25}$	33,27	—	—	—	—	—
	100,00					

Der Kohlenstoff ist etwas zu hoch, der Wasserstoff etwas zu klein in diesen Analysen, d. h. die Zusammensetzung nähert sich schon etwas der Formel $C_{13}H_{12}O_5$.

Durch Erhitzen des Catechin mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das Catechuretin, ein Körper, der dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie das Catechin.

	Ber.	Gef. von Löwe
C_{13}	62,90	62,88
H_{12}	4,84	4,66
O_5	32,26	32,46
	100,00	100,00

Ob dabei eine Verdoppelung des Atomgewichts eintritt, bleibt eine offene Frage.

Das Oxycatechuretin fand Löwe zusammengesetzt, entsprechend der Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$, d. h. gleich zusammengesetzt mit dem Körper, der aus Kastaniengerbstoff bei der Einwirkung verdünnter, erhitzter Mineralsäuren sich bildet.

	Ber.	Gef. von Löwe
C_{26}	61,18	60,81
H_{22}	4,31	4,44
O_{11}	—	—

Gegen Säuren verhält sich also das Phloroglucid des Aescylalkohols gerade wie die Phloroglucide der Aescylsäure und ihres Aldehyds; der Aescylalkohol, den Hlasiwetz aus Quercetin durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser erhielt, geht durch Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat in Aescylsäure über, und ebenso verhält er sich in seiner Verbindung mit Phloroglucin. Wir haben somit drei Phloroglucide der Aescylreihe:

Maclurin . . . $= C_6H_6O_3 + C_6H_6O_4 - H_2O = C_{13}H_{10}O_6$,
Kastaniengerbstoff $= C_6H_6O_3 + C_7H_6O_3 - H_2O = C_{13}H_{10}O_5$,
Catechin . . . $= C_6H_6O_3 + C_7H_7O_3 - H_2O + C_{13}H_{12}O_5$.

Das Maclurin ist bis jetzt nur in *Maclura tinctoria* aufgefunden, während die beiden anderen Phloroglucide sich in mehreren Pflanzen nachweisen liessen. Ich habe in der vorstehenden Abhandlung: „Ueber einige Benzol-Derivate", bereits darauf aufmerksam gemacht, dass das Luteolin eine Verbindung des Maclurin mit Aescylaldehyd oder des Kastaniengerbstoffs mit Aescylsäure ist, also zwischen Kastaniengerbstoff und Maclurin in der Mitte steht als Phloroglucid der Aescylsäure und ihres Aldehyds:

$$C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4 + C_7H_6O_3 - 2H_2O = C_{20}H_{14}O_8.$$

XLVI.

Ueber das Verhalten des Narceïns gegen Jod.

Von

W. Stein.

Professor Dragendorff sagt in seinem trefflichen Buche: „Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften etc." Petersburg 1868, vom Narceïn auf S. 230 u. A. beim Kaliumzinkjodid: „Narceïn scheidet allmählich lange haarförmige Krystalle ab, die nach 24 Stunden schön blau gefärbt erscheinen." Bei Wiederholung des Versuchs unter Anwendung eines Gemisches von essigsaurem Zinkoxyd und Jodkalium, anstatt des Kaliumzinkjodids, erhielt ich die Krystalle, aber sogleich blau gefärbt. Als die Ursache dieser, von Dragendorff's Angabe abweichenden Erscheinung, erkannte ich bei näherer Untersuchung eine geringe Menge freien Jods in der angewandten Jodkaliumlösung. Auch die von Dragendorff beobachtete blaue Färbung rührt von freiem Jod her, welches durch eine Zersetzung des Reagens entsteht, die jedoch keineswegs immer eintritt. Ich habe die Krystalle in einzelnen Versuchen mehrere Tage stehen gehabt, ohne dass sie sich färbten. Die Färbung trat indessen auf Zusatz einer geringen Menge Jod sofort ein.

Jod färbt aber nicht blos die Doppelverbindung, sondern auch das Narceïn, *jedoch nur im festen Zustande.* Alles was

die Narceïnkrystalle löst, hebt die Färbung auf. Chloroform entzieht den Krystallen das Jod ebensowenig, wie der Jodstärke, mit der die Erscheinung überhaupt grosse Analogien zeigt, z. B. auch darin, dass sehr wenig Jod nur violett färbt.

Kein anderes Opiumalkaloid (Meta- und Pseudomorphin standen mir nicht zu Gebot) verhält sich in diesem Punkte dem Narceïn ähnlich; *eine verdünnte Jodlösung ist daher ein ausgezeichnetes Reagens auf festes Narceïn.*

Anfangs hielt ich meine Beobachtung für neu; fand jedoch später, dass Winkler und Pelletier dieses Verhalten des Narceïns schon kannten. Es scheint die Angabe derselben aber von vornherein kein besonderes Vertrauen sich erworben zu haben; vielleicht weil Winkler anführt, ein aus Mohnkapseln bereitetes Narceïn sei nicht gefärbt worden. Das zu meinen Versuchen benutzte Narceïn wurde mit Rücksicht hierauf, um es zu reinigen, aus kochendem Wasser in der Weise umkrystallisirt, dass 3 Portionen Krystalle erhalten wurden. In der Mutterlauge war neben Narceïn ein braungelber amorpher Stoff enthalten.

Gegen Jod verhielten sich alle drei Krystallisationen ganz gleich. Von rauchender reiner Salzsäure wurde nur die erste blau gefärbt; die beiden anderen nahmen keine bestimmte Färbung an. Von concentrirter Schwefelsäure wurden alle im ersten Augenblicke dunkler, später gelbbraun, braungelb und gelb in der Kälte. Beim Erhitzen rothbraun, nach mehrstündigem Stehen mehr braunroth werdend. Dies stimmt nicht mit mehreren anderen Angaben, wohl aber mit dem überein, was Dragendorff auf S. 236 l. c. anführt.

0,080 des Narceïns von der ersten Krystallisation verloren bei 100°, wobei Gelbfärbung eintrat, 0,005 = 6,25 p.C. Wasser. 0,070 bei 100° getrocknetes Material hinterliessen 0,0005 Asche und lieferten $\mathrm{C}\Theta_2$ 0,143, $\mathrm{H_2}\Theta$ 0,049, entsprechend in 100 Th. 56,1 C und 6,5 H, was mit der Analyse Couërbe's übereinstimmt.

Wenn nun Dragendorff l. c. S. 235 anführt, dass das Narceïn mit einer Lösung von Jod in Jodkalium einen braunen Niederschlag liefere, so steht dies nur scheinbar im Widerspruche mit dem soeben besprochenen Verhalten. Denn

wenn man den braunen Niederschlag auf ein Filter bringt und mit Wasser auswäscht oder in einem Porcellanschälchen mit Wasser verdünnt, oder das freie Jod mit Ammoniak vorsichtig (ein Ueberschuss löst Alles) bindet, so wird er blau, wenn auch die Farbe nicht immer ganz rein erscheint.

Die Färbung des trockenen Narceïns lässt sich auch erkennen, wenn es mit anderen, mehr oder weniger gefärbten Stoffen, z. B. dem oben angeführten amorphen Körper, gemischt ist, und sie lässt sich selbst, was noch werthvoller ist, zu seiner Erkennung benutzen, wenn es sich in Auflösung befindet. Zu dem Ende braucht man die Lösung nur mit Kaliumzinkjodid und einem Tropfen Jodlösung zu versetzen. Bei einer Verdünnung von 1 Narceïn : 2500 Wasser wird die Erscheinung nach einiger Zeit noch hervorgerufen, wenn man etwas Aether mit der Flüssigkeit schüttelt. Diese Verdünnung scheint aber die Grenze zu bilden.

XLVII.

Notizen.

1) Analyse eines Schmelzungsproducts aus Pompeji.

Von

Milan Nevole zu Prag.

Das untersuchte Schmelzproduct, das bei den Ausgrabungen in Pompeji gefördert wurde und sich dermalen in der Sammlung des Gymnasiums der Neustadt zu Prag befindet, stellt eine oberflächlich mit einer braungelben erdigen Schichte überzogene schlackenartige Masse dar, deren Kern von einer prächtig goldgelb gefärbten Metalllegirung gebildet wird. Diese Legirung, offenbar ein Product der Einwirkung bedeutender Temperaturerhöhungen auf Meta llgeräthschaften die zu den Einrichtungsstücken eines pompejischen Hauses gehört haben mochten, wurde der Analyse unterworfen.

Die qualitative Analyse erwies die Gegenwart von Blei, Antimon, Zink, Eisen, Kupfer und Spuren von Kiesel.

Die Resultate der quantitativen Analyse sind folgende:

	In 100 Th. wurden gefunden
Kiesel	0,08
Blei	1,12
Kupfer	55,04
Eisen	29,56
Antimon	3,53
Zink	10,67
	100,00

Das spec. Gew. der Legirung wurde bei einer Temperatur von 13° C., im Mittel = 6,66 gefunden.

Der erdige Ueberzug der Masse bestand in Wesenheit aus Zinkoxyd, Eisenoxyd, etwas Kieselerde und Thonerde.

Prag, am 7. April 1869.

2) Ueber Dichloraldehyd.

Den Dichloraldehyd, welcher bis jetzt nicht direct dargestellt war, hat E. Poterno (Compt. rend. t. 67, p. 456) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichloracetal erhalten.

Um den Körper zu bereiten, destillirt man ein Gemenge von Dichloracetal und 4—6 Vol. gewöhnlicher Schwefelsäure, indem man die Vorsicht gebraucht, in einem Oelbade von 130° C. zu erhitzen. Man fängt das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf, rectificirt einige Mal und erhält dann in dem Theil, welcher bei 88—90° C. übergeht, reinen Dichloraldehyd. Frisch bereitet stellt derselbe eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist und sich in demselben so wie auch in Alkohol und Aether löst. Er siedet bei 88—90° C. und greift sein Dampf die Augen stark an. In zugeschmolzenen Röhren erleidet er keine Veränderung; in einem Gefäss mit Glasstöpsel aufbewahrt, wird er dick und geht in eine weisse amorphe Substanz über, welche eine Modification des Dichloraldehyds ist, und bis zu 120° C. erhitzt, den flüssigen Körper regenerirt.

Für die Entstehung des Dichloraldehyds aus Dichloracetal und Schwefelsäure giebt Vf. folgende Gleichung:

$$CCl_2HCH{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 2\left(SO_2{}^{OH}_{OH}\right) = 2\left(SO_2{}^{OC_2H_5}_{OH}\right) + CCl_2HCOH.$$

3) Einwirkung von Arsen- und Antimonwasserstoff auf Jod.

Da Arsen und Antimonwasserstoff sehr leicht auf Jod unter Bildung der betreffenden Arsen- und Antimonverbindung einwirken, so hat O. Husson (Compt. rend. t. 67, p. 56) eine Methode darauf gegründet, die beiden Elemente von einander zu unterscheiden.

Bringt man nämlich eine Spur Jod in die Entwicklungsröhre eines Apparats von Marsh, erwärmt gelinde und leitet dann Arsenwasserstoff durch die Röhre, wenn dieselbe noch ganz wenig warm ist, so entsteht an der Stelle, wo sich das Jod befindet, ein gelber Ring, welcher nach und nach die Länge von 3—4 Cm. erreicht, und der aus kleinen, dem Jodoform ähnlichen Flittern besteht. Das Jod verschwindet vollständig.

Beim Ueberleiten von Antimonwasserstoff bildet sich ein Ring, welcher nach der Seite des Apparats hin orangegelb ist und nach der offenen Seite der Röhre allmählich in braun übergeht. Dieser Ring breitet sich nicht aus und wird auch nicht alles Jod in Antimonjodür umgewandelt.

Die Einwirkung von Wärme unterscheidet die beiden Verbindungen ebenfalls.

1) Das Arsenjodür zersetzt sich zum Theil in eine rothe Jodverbindung unter Entwicklung von Joddämpfen; zum Theil verflüchtigt es sich als gelber Dampf, welchen man auf ein ungeleimtes Papier auffangen kann; dieselben Erscheinungen treten ein, wenn man einen Ueberschuss von Arsenwasserstoff über das Jod leitet.

2) Das Antimonjodür verflüchtigt sich mit rothen Dämpfen, und lässt ein wenig reducirtes Antimon in der Röhre zurück.

---

4) Analysen einiger zum Färben dienender Insecten.

Von

Cl. Mène.

(Compt. rend. t. 68, p. 666.)

Die folgenden Analysen sind in der Absicht unternommen, die Zusammensetzung verschiedener im Handel vorkommender Insecten und ihren Handelswerth kennen zu

lernen und scheinen mir deshalb allgemeines Interesse zu bieten, weil die Insecten bis jetzt noch nicht zum Gegenstand einer derartigen Untersuchung gemacht sind.

	Cochenillen			
	von Guatemala	von den Canaren	sogenannte Todte (mortes)	von Ja a
Wasser und Verlust	4,700	6,060	4,135	8,033
Stearin	8,155	10,131	3,090	4,255
Margarin (Palmitin)	8,451	8,293	3,007	3,108
In Wasser unlösliche Substanzen	6,172	6,004	12,712	14,159
Stickstoffhaltige Substanzen . .	7,115	7,152	15,145	12,182
In Wasser lösliche Substanzen .	13,208	10,031	30,674	17,617
Farbegebende Substanzen . . .	48,823	49,007	26,172	33,795
Asche (PO_5 . CaO . Cl . KO) . . .	3,376	3,322	5,065	6,210
	100,000	100,000	100,000	100,000

	Kermes			
	von Chine-Vert.	aus der Provence	aus Spanien	aus Polen
Wasser und Verlust	7,214	6,435	6,855	6,217
Stearin	3,108	2,925	2,935	3,120
Margarin (Palmitin)	1,435	1,409	1,517	2,006
In Wasser unlösliche Substanzen	12,735	11,728	11,892	14,445
Stickstoffhaltige Substanzen . .	15,355	14,915	14,925	13,277
Farbegebende Substanzen . . .	26,955	24,190	20,975	15,100
Asche	6,233	8,150	7,060	8,080
In Wasser lösliche Substanzen .	25,965	30,248	33,841	37,755
	100,000	100,000	100,000	100,000

Die Menge der fetten Körper, welche in den Cochenillen enthalten sind, hat zu Guatemala zu Versuchen geführt, dieselben für die Industrie zu gewinnen. Ich kenne nicht das Resultat dieser Unternehmung, obgleich ich einige Proben davon empfangen habe.

5) Vorkommen von Stärkemehl im Eigelb.

C. Dorest theilt (Compt. rend. t. 66, p. 1125) genaueres über von ihm schon früher im Eigelb beobachtete, mikroskopische Körner mit, welche von Jod gebläut werden und in ihren Eigenschaften mit dem Stärkemehl übereinstimmen.

Um dieselben in reinem Zustand darzustellen, wäscht man zur Entfernung des gelben Oels das Eigelb sehr rasch mit Aether, um die Coagulation des in Wasser löslichen Ei-

weiss zu vermeiden, darauf mit Wasser, welches Eiweiss und Zucker löst. Das Zurückbleibende wird mit Essigsäure behandelt, nach Vf. 3 Monate, und bildet sich während dieser Zeit ein Niederschlag, der zum grössten Theil aus stärkemehlhaltiger Substanz besteht.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die Materie die optischen Eigenschaften besitzt, welche Biot für das Stärkemehl angiebt.

Mit Schwefelsäure behandelt, blähen sich die Körner auf und platzen endlich, wie auch Payen für Stärkemehl beobachtete. Was die Form betrifft, so kommt das animalische Stärkemehl nicht immer in Körnern, sondern zuweilen in krummen Platten vor, die man jedoch auch bei dem vegetabilischen aufgefunden hat.

Als Hauptbeweis für die dem Stärkemehl ähnliche Natur seines Körpers, führt Vf. die Umwandlung in Zucker an. Zu dem Zweck wurde die sorgfältig gereinigte Substanz mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die überschüssige Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbad zur Trockne verdampft, mit Alkohol aufgenommen, wieder eingedampft und in destillirtem Wasser gelöst. Diese Lösung reducirte leicht die Fehling'sche Flüssigkeit. Die ganze Operation wurde, um keinen Zweifel aufkommen zu lassen, zweimal wiederholt.

---

6) Ueber die Zersetzbarkeit des Schwefelkohlenstoffs in der Hitze.

Von

W. Stein.

Um über die näheren Bestandtheile des Ultramarins ins Klare zu kommen, machte sich die Darstellung von Schwefelaluminium nöthig, welche auf verschiedene, u. A. auch nach der von Fremy angegebenen Weise, jedoch unter Anwendung von Porcellanschiffchen, versucht wurde. Hierbei zeigte sich, dass das bei Hellrothglühhitze erhaltene Präparat, welches wenig zusammengesintert und von kokesähnlichem Aussehen war, reichlich freien Kohlenstoff enthielt. Auch hatte sich

während der Arbeit in der Röhre, welche die Glühröhre von Porcellan mit einem Kühler zur Verdichtung des Schwefelkohlenstoffdampfes verband, viel Schwefel abgeschieden; ebenso war das Destillat von aufgelöstem Schwefel gelb gefärbt.

Da die, wie es scheint, allgemein angenommene Voraussetzung, dass der Schwefelkohlenstoff durch Glühhitze nicht zersetzt werde, weil er sich bei einer solchen Temperatur bildet, mit diesen Beobachtungen im Widerspruche stand, so wurde der zu den Versuchen benutzte Schwefelkohlenstoff zuerst sorgfältig gereinigt, und dann das specifische Gewicht, der Siedepunkt und die Zusammensetzung unter der Leitung des Herrn Assistenten Naschold von dem Polytechniker Herrn Pfund bestimmt.

Spec. Gew. bei + 17° C. 1,2684. Siedepunkt 46,5° C.

Die Schwefelbestimmung war nach Carius auf die Weise ausgeführt worden, dass man den in Glaskügelchen eingeschlossenen Schwefelkohlenstoff mit doppeltchromsaurem Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in zugeschmolzener Röhre auf 160—170° erhitzte.

1) 0,1093 Schwefelkohlenstoff lieferte 0,670 schwefelsauren Baryt, entsprechend 84,18 p.C. Schwefel.

2) 0,1102 Schwefelkohlenstoff lieferte 0,6755 schwefelsauren Baryt, entsprechend 84,17 p.C. Schwefel.

Von diesem Schwefelkohlenstoff, welcher, wie aus dem Angeführten ersichtlich ist, vollkommen rein war, wurde nun

1) der Dampf durch eine mit Meissener Porcellanscherben gefüllte böhmische Röhre geleitet, bis die Luft verdrängt war, diese alsdann mittelst Bunsen'scher Brenner zum angehenden Rothglühen erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Nach Beendigung des Versuchs hatte sich weder Kohlenstoff auf dem Porcellan abgelagert, noch Schwefel abgeschieden.

2) Der vorhergehende Verscuh wurde wiederholt, die Röhre jedoch in einem Verbrennungsofen mit Kohlen bis zur Hellrothgluth erhitzt, wobei sie erweichte. Diesmal war die Oberfläche der Porcellanscherben mit Kohlenstoff bedeckt und sowohl in der Verbindungsröhre als in dem Destillate war Schwefel vorhanden.

Ausser bei diesen, mit specieller Absicht angestellten Versuchen, ist bei der Darstellung von Schwefelaluminium die Abscheidung von Kohlenstoff und Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff so oft von uns beobachtet worden, dass über die Zersetzbarkeit desselben bei Hellrothglühhitze kein Zweifel bestehen kann. Wenn diese Resultate mit den Versuchen von Berthelot (Will, Jahresber. 1859, p. 83) und Playfair (Ebend. 1860, p. 82) im Widerspruche zu stehen scheinen, so liesse sich dies allenfalls aus einem Rückhalte an Luft in dem von beiden angewendeten Bimstein oder einer nicht genügend hohen Temperatur erklären. Anders verhält sich der Schwefelkohlenstoffdampf allerdings gegen glühende Kohle.

3) Holzkohle in haselnussgrossen Stücken wurde in einer böhmischen Röhre zuerst im Wasserstoffstrome vollständig ausgeglüht, der Wasserstoff dann durch Schwefelkohlenstoffdampf verdrängt und endlich zum hellen Rothglühen erhitzt, wobei die Röhre wieder erweichte. Da eine Abscheidung von Schwefel in der Verbindungsröhre nicht bemerkbar war, so wurde der verdichtete Schwefelkohlenstoff bei möglichst niedriger Temperatur vollständig abdestillirt. Hierbei blieb eine sehr geringe Menge Schwefel zurück und es hatte sonach eine, allerdings nur sehr unbedeutende Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs auch hier stattgefunden.

Der letzte Versuch zeigt, dass der Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von glühenden Kohlen nicht zersetzt wird, oder, was wahrscheinlicher ist, sich immer wieder neu bildet. Bedingung ist dabei allerdings, dass der ganze glühende Raum, durch welchen der Dampf passirt, mit Kohlen gefüllt ist. Wenn nämlich die Darstellung von Schwefelaluminium unter Anwendung von Kohlenschiffchen, wie Fremy es beschreibt, ausgeführt wurde, so fand die Zersetzung zwar an der Stelle des Schiffchens nur unbedeutend statt, denn das gebildete Schwefelaluminium enthielt nur wenig freien Kohlenstoff; im übrigen Theil der Röhre aber wurde der Schwefelkohlenstoff zerlegt, denn in der Verbindungsröhre und im Destillate war reichlich Schwefel enthalten.

Für die Praxis der Schwefelkohlenstoffbereitung dürften die vorstehenden Beobachtungen insofern einiges Interesse

haben, als sich daraus ergiebt, dass Verluste an Schwefelkohlenstoff entstehen, wenn der Apparat nicht fortwährend mit Kohlen gefüllt erhalten wird.

---

7) Darstellung einiger Schwefelverbindungen des Eisens und Mangans.

Sidot beschreibt (Compt. rend. t. **66**, p. 1257) die künstliche Darstellung von Einfach-Schwefeleisen, der correspondirenden Manganverbindung und eines magnetischen Schwefeleisens.

Um die Eisenverbindungen zu erhalten, lässt man über weissglühendes künstlich bereitetes magnetisches Eisenoxyd trocknen Schwefelwasserstoff streichen. Es entwickelt sich Wasser und Schwefelsäure und in 2 Stunden ist das Eisenoxyd in geschmolzenes Schwefeleisen umgewandelt. Erhitzt man jetzt stärker, so entweicht Schwefel, ein Zeichen, dass die Verbindung sich zersetzt, und nach dem Erkalten findet man den kälter gebliebenen Theil der Porcellanröhre mit schönen hexagonalen Krystallen von Schwefeleisen bekleidet, während in dem heisseren Theil sich noch eine geschmolzene Masse vorfindet.

Die Krystalle haben eine schwarze bis citronengelbe Farbe und lösen sich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, ohne Schwefel abzuscheiden, zeigen also die Eigenschaften von Einfach-Schwefelverbindungen, mit denen sie isomorph sind.

Die geschmolzene Verbindung ist graugelb, von metallischem Aussehen, wie natürlicher Pyrit. Von Salzsäure wird sie unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach ihrer Bildung betrachtet Vf. sie als eine Schwefelverbindung von der Zusammensetzung Fe_3S_4. Sie ist magnetisch und zwar mit doppelter Polarität begabt. Beim Erhitzen verliert sie ihre magnetischen Eigenschaften.

Das Manganprotosulfür entsteht beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Mangansulfür, auf gleiche Weise wie die Blende. Es krystallisirt in gelbgrünen hexagonalen

Prismen. Zu gleicher Zeit mit dieser Verbindung bilden sich kleine glänzende glatte Krystalle, unter der Form eines Kreuzes oder Vierecks, die noch nicht näher untersucht sind.

8) Isocitronsäure.

Zu den Angaben von Hermann Kämmerer über Citronsäure (Ann. d. Chem. **148**, 294; im Ausz. dies. Journ. **106**, 214) bemerkt Rochleder in dem Anzeiger der Wiener Akademie Folgendes:

Da ich mich mit der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronsäure in sauren Lösungen ebenfalls beschäftigt habe, so will ich mit ein paar Worten das Hauptergebniss meiner Versuche hier aufführen. Die Citronsäure wird bei der Behandlung mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung bei saurer Reaction der Flüssigkeit, die man durch Zusatz von Schwefelsäure bleibend erhält, in eine Säure umgewandelt, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Citronsäure. Diese Isocitronsäure ist leicht rein zu erhalten, indem man die wässerige Lösung von dem Quecksilber trennt, im Wasserbade stark einengt, um das meiste Glaubersalz durch Krystallisation zu entfernen, die Mutterlauge mit Bleizuckerlösung fällt, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt und das Bleisalz der Isocitronsäure nach dem Auswaschen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung, stark eingeengt im Wasserbade, erstarrt alsbald zu einer farblosen Masse von dünnen, sehr langen Krystallen, die von einem Punkte am Rande der Flüssigkeit ausgehen und fächerförmig die Flüssigkeit durchziehen. Die Salze dieser Säure sind noch nicht so weit untersucht, dass ich über die Natur dieser Säure etwas Bestimmtes angeben kann. Bei der trockenen Destillation liefert sie Citraconsäure, aber wenig von anderweitigen Producten.

XLVIII.

Studien über Affinität in Ferridacetat-Lösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes.

Von

Prof. A. Müller.

Vor sechs Jahren habe ich durch Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chem., Jahrg. II, einige Beobachtungen über das Verhalten des Ferridacetats in verschiedenartigen Lösungen mitgetheilt. Zur Erforschung der stattfindenden Affinitätsveränderungen hatte die Anfang der fünfziger Jahre von mir vorgeschlagene, auf Farbencomplementation sich stützende chromometrische Methode gedient und waren jene Beobachtungen die ersten Früchte der Anwendung directen Sonnenlichts.

Die damals gemachten Wahrnehmungen sind mir so interessant gewesen, dass ich im Laufe der seitdem verflossenen Jahre durch wiederholte Controlirungen nach mannichfach verbesserter Methode dieselben sicherer zu stellen, bezüglich zu erweitern mich bemüht habe.

Im Betreff der allgemeinen chromometrischen Methode verweise ich auf die Broschüre: *Das Complementär-Colorimeter* *) und die verschiedenen Abhandlungen in diesem Journal; in Kürze sei hier nur erwähnt, dass ich seit der ersten Abhandlung über das Verhalten des Ferridacetats vollständigere Farbenneutralisation und besseren Schutz des beobachtenden Auges angestrebt habe und dass auch durch Verlegung der Untersuchungen aus der Stadt auf das Land die Constanz der Beleuchtung für je eine Versuchsreihe wesentlich gesichert worden ist.

Um den Ueberblick über den Gegenstand meiner heutigen Abhandlung zu erleichtern, verspare ich die möglichst gedrängte Mittheilung der Forschungseinzelheiten auf den Anhang, nämlich über:

A. Den Ursprung, die Darstellung und Zusammensetzung der Versuchslösungen;

---

*) Nebst Nachträgen, bei G. Ernesti in Chemnitz.

B. die in Millimetern der untersuchten Lösungen gefundene Coloräquivalenz für je einen Beobachtungstag;

C. dieselbe nach erfolgter Reduction auf gleiche Gegenfarbe für alle Beobachtungstage;

D. die aus 3 Beobachtungsperioden abgeleiteten Mittel der Coloräquivalenz sowohl nach Millimeter Lösung als auch nach Atomconstanten in aufsteigender Reihenfolge der letzteren.

Aus diesem umfänglichen Material greifen wir gruppenweise heraus, was (A) nach verschiedenen Richtungen hin die Abhängigkeit der Färbung von der präparativen oder elementaren Zusammensetzung der Lösung durchschauen lässt.

In einem zweiten Abschnitt (B) untersuchen wir, was aus dem Zusammenhang zwischen Färbung und elementarer Zusammensetzung der Lösungen auf die in ihnen während kürzerer oder längerer Zeit stattfindende Atomgruppirung zu näheren Bestandtheilen geschlossen werden kann.

A. Abhängigkeit der Färbung von der elementaren Zusammensetzung der Lösungen.

1) Einfluss des Wassers auf Ferridacetat.

Lösung	Atomgehalt in 100 C.C.		$\frac{m\,HO.\bar{A}}{n\,Fe_2O_3.\bar{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
	$Fe_2O_3.\bar{A}_3$	$HO.\bar{A}$					
A	0,01345	0,0134	1,0	3,25 Mm.	0,044	23	9. April bis 9. Mai 1863
c	0,00336	0,0034		7,35 „	0,024	42	
a'	0,00134	0,0013		16,7 „	0,022	45	
B	0,01210	0,0121	1,0	4,85 „	0,058	17	
a'	0,00302	0,003		12,8 „	0,038	27	
C	0,01210	0,112	9,2	6,65 „	0,0805	12,4	
a	0,00302	0,028		25,6 „	0,0773	12,9	
b	0,00121	0,0112		53,3 „	0,0645	15,5	
E	0,01230	0,0123	1,0	5,88 „	0,0723	14,1	
a	0,00242	0,0024		11,8 „	0,0285	36	

Die 2. und 3. Columne giebt den Gehalt an Ferridacetat und Essigsäure nach den älteren Atomgewichten und H = 1 Grm.;

die 4. Columne entsteht durch Division der 2. durch die 3.;

die 6. durch Multiplication der 2. mit der 5.;

die 7. durch Division von 1,0 durch die 6. Columne.

In allen hier aufgeführten Beispielen hat Wasserzusatz einen merkbaren Einfluss auf die Ferridacetatlösungen ausgeübt; die Intensität der Lösungen ist in kleinerem Verhältniss als dem der Verdünnung geschwächt, also die specifische Intensität, d. h. die Färbkraft einer bestimmten Menge von Eisenoxyd gesteigert worden. Mit dieser Intensitätssteigerung ist eine Veränderung der Farbenqualität verbunden: die intensiveren Lösungen verschlucken aus dem Sonnenlicht mehr Roth und weniger Gelb als die weniger intensiven Lösungen. Eine fernere Veränderung durch Wasserzusatz giebt sich dadurch zu erkennen, dass die verdünnteren Lösungen sich leichter zersetzen als die concentrirteren.

Bei gewöhnlicher Zimmerwärme (17—19° C.) war schon nach 24 Stunden in der Lösung Aa eine braune Fällung zu bemerken.

Die Lösung Ac zerfiel vollständig binnen 3 Tagen, die Lösung Ba schon binnen *eines* Tages, während in den concentrirteren Lösungen A und B selbst nach 8 Tagen noch kein Niederschlag sich gebildet hatte. Nichtsdestoweniger befanden auch sie sich in einem labilen Zustand, da ihre Intensität von der Entstehung an zunahm.

Die innere Veränderung der Lösungen scheint ebensowohl durch mechanische Bewegung (Ausgiessen, Schütteln u. s. w.) als durch den Einfluss des Lichts begünstigt zu werden. Im directen Sonnenlicht färbten sich die Lösungen A und B während 2 Stunden merkbar dunkler; die oben in der Tabelle aufgenommenen chromatischen Werthe sind die arithmetischen Mittel aus den Anfangs- und Endbeobachtungen und hängen aufs Innigste mit der zwischen Darstellung und Untersuchung der Lösungen verflossenen Zeit zusammen.

Die Prüfung der schnell ihrer völligen Entmischung entgegeneilenden Lösungen Aa', Ba' und Ea wurde unmittelbar nach der Darstellung begonnen und innerhalb der folgenden 3 Stunden mehrmals wiederholt. Ac wurde 2 Tage alt untersucht Die in der Ruhe und im Finstern langsamer sich verändernden Lösungen A und B gelangten erst mehrere Tage nach der Darstellung zur Untersuchung.

In den stärker sauren Lösungen C steht die specifische

Intensität ziemlich weit hinter derjenigen der weniger sauren zurück und wird auch durch Wasserzusatz viel weniger verändert.

2) Einfluss der Essigsäure.

Lösung	Atomgehalt in 100 C.C.		$\frac{m HO . \bar{A}}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
	$Fe_2O_3 . \bar{A}_3$	$HO . \bar{A}$					
A	0,01345	0,0134	1,0	3,25 Mm.	0,044	23	
e	0,01076	0,348	32,4	7,03 „	0,076	13,2	9. April bis 9. Mai 1863
d	0,00336	0,380	113,5	22,1 „	0,074	13,5	
B	0,01210	0,0121	1,0	4,85 „	0,058	17	
C	0,01210	0,112	9,2	6,65 „	0,0805	12,4	
D	0,01512	0,435	28,8	5,23 „	0,0785	12,8	
C	0,01210	0,112	9,2	6,65 „	0,0805	12,4	
c	0,00121	0,347	287	66,6 „	0,0799	12,5	
D	0,01512	0,435	28,8	5,23 „	0,0785	12,8	
b	0,00151	0,378	252	54,3 „	0,0819	12,2	
E	0,0123	0,0123	1,0	5,88 „	0,0723	14,1	
c	0,0061	0,256	42	12,8 „	0,0774	12,9	

Im Ganzen wird durch Essigsäurezusatz die specifische Intensität geschwächt und zwar um so mehr, je grösser sie in der weniger sauren Lösung war. Dem zweiten Theil dieser Regel ordnen sich nicht unter: A e, D und C c. Letztere Ausnahme dürfte in einem Versuchsfehler begründet sein, da die Werthe für C c nur auf eine einzige Beobachtung und zwar aus der ersten Periode der Anwendung directen Sonnenlichts sich stützen. Auf die den Grenzen der Versuchsfehler sehr naheliegenden Unterschiede der erstgenannten Lösungen kommen wir später zurück.

3) Einfluss schwefelsaurer und essigsaurer Alkalisalze.

Aus der Zusammenstellung (s. Tabelle p. 325) geht hervor, dass die specifische Intensität durch Alkalisulfat und -acetat wenig oder nicht geändert wird in stark essigsauren Lösungen, merkbar aber in schwach sauren und zwar ähnlich wie durch Wasserzusatz, d. h. dass die specifische Intensität schwach saurer Ferridacetatlösungen durch Zusatz von Alkalisulfat und -acetat gesteigert wird. Die Intensitätsver-

Lösung	Atomgehalt in 100 C.C.: $Fe_2O_3 . \bar{A}_3$	$NaO . SO_3$	$\left.\begin{matrix}Na\\H_4N\end{matrix}\right\} O . \bar{A}$	$\frac{m HO . \bar{A}}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	$\frac{p\left(\begin{matrix}Na\\H_4N\end{matrix}\right) O . \left\{\begin{matrix}SO_3\\\bar{A}\end{matrix}\right)}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
XI	0,00335	—	—	> 80?	—	24,4 Mm.	0,0817	12,2	11. Nov. 1865 bis 9. Sept. 1868
IV	0,0101	—	—	88,5	—	8,12 „	0,0820	12,2	
VIf	0,0042	0,013	0,0006	30,5	3,24	19,6 „	0,0826	12,1	
De	0,0030	0,015	0,0037	28,8	6,23	27,4 „	0,0827	12,1	
De	0,0030	0,015	0,0037	28,8	6,23	26,0 „	0,0785	12,7	8. April bis 9. Mai 1863
d	0,0030	0,015	0,020		11,7	26,2 „	0,0791	12,6	
E	0,0123	—	0,0123	1,0	1,0	5,88 „	0,0723	14,1	
B	0,0121	0,060	0,0148		6,2	4,85 „	0,058	17	
A	0,0134	0,067	0,0864		11,4	3,25 „	0,044	23	

schiedenheiten der stark sauren Lösungen XI, IV, VIf, Dd und De liegen der Fehlergrenze allzunah, um hier eine weitere Erörterung zu verdienen.

An die letztgenannten stark sauren Lösungen reiht sich die Lösung Cd, welche aus C durch Zusatz von 3,3 At. (auf 1 At. Ferridacetat) erst mit Ammoniak gefällter, dann mit überschüssiger Essigsäure wiederhergestellter Kalithonerdealaunlösung und Essigsäurehydrat gebildet worden war, also ausser ziemlich vieler freier Essigsäure eine grosse Menge schwefelsaurer und essigsaurer Salze (18 At. von ersterem und über 4 von letzterem auf 1 At. Ferridacetat) enthielt. Ihre Atomconstante wurde gefunden anfänglich zu 0,081,

später zu 0,080, also das Intensitätsverhältniss zu 12,3 und 12,5; demnach zwischen den entsprechenden Werthen von IV und Dd. Rücksichtlich des Einflusses des in Cd enthaltenen Aluminiumacetats siehe weiter unten.

4) Einfluss der schwefelsauren Magnesia.

Lösung	Ferridacetat-Atome in 100 C.C.	$\frac{m HO . \bar{A}}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	$\frac{p MgO . SO_3}{n Fe_2O_3 . \bar{A}}$	Coloräquivalente Schichten	Atom-constante	Intensitäts-verhältniss	Beobachtungszeit
Cc	0,00121	287	—	66,6 Mm.	0,0799	12,5	9. April bis 9. Mai 1863
e	0,00302	35,3	4,17	26,5 „	0,0800	12,5	
De	0,00302	28,8	—	26,5 „	0,0800	12,5	9. Apr. 1863 bis 13. Febr. 1865
f	0,00756		2,64	10,55 „	0,0798	12,5	

Hiernach erscheint in essigsäurereicher Lösung der Zusatz von schwefelsaurer Magnesia als ganz indifferent, doch ist zu bemerken, dass die für Cc und Ce gefundenen Werthe auf nur einmaliger Beobachtung beruhen, dass aber die wiederholten Prüfungen der Lösungen De und Df eine allmähliche Veränderung der Färbung erkennen lassen. Wir kommen darauf zurück.

5) Einfluss der Alkalichlorüre.

Lösung	Ferrid-atome in 100 C.C.	$\frac{m HO . \bar{A}}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	$\frac{q \left(\begin{smallmatrix} Na \\ Ca \end{smallmatrix}\right\} Cl)}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atom-constante	Intensitäts-verhältniss	Beobachtungszeit
Cc	0,00121	287	—	66,6 Mm.	0,0799	12,5	9. April bis 9. Mai 1863
f	0,00242	61	12,8 CaCl	33,1 „	0,0801	12,5	
De	0,00302	28,8	—	26,0 „	0,0785	12,7	
e			107 NaCl	26,1 „	0,0788	12,7	

Aus der mit Zusatz von Chlorcalcium dargestellten Lösung Cf krystallisirte bereits vor der chromatischen Prüfung eine bedeutende Menge Gyps aus; man hat sie daher als eine gypshaltige Ferridacetatlösung zu betrachten, welche mit Chlornatrium und Chlorcalcium nebst Chlorammonium (?) gemischt ist.

Weder in dieser noch in der anderen Alkalichlorür haltenden Lösung De macht sich im Vergleich mit den chlorür-

freien Lösungen Cc und De eine chromatische Verschiedenheit bemerkbar.

6) Einfluss von Ammoniumchlorür oder -nitrat nebst Ammoniumacetat.

Zur Lösung dieser Frage diente die bereits erwähnte stark saure reine Ferridacetatlösung IV;

ferner die Ferridlösung IIIa, welche aus möglichst neutralem, nur wenig Chlorbaryum enthaltenden Eisenchlorid, durch Fällung mit wenig Ammoniak und Wiederaufnahme des Niederschlags in starkem Ueberschuss von Essigsäure dargestellt, also relativ arm an Chlorammonium und noch ärmer an Ammoniumacetat war;

ferner die Lösung III, welche ähnlich der vorigen aber aus saurem Eisenchlorid und mit einigem Ueberschuss von Ammoniak bereitet, also reicher an Chlorammonium und Ammoniumacetat war;

endlich die Lösung IIA, die sich von der letztaufgeführten III dadurch unterschied, dass sie aus einer starksauren Ferrid*nitrat*- (statt Chlorid-) Lösung gewonnen worden war, also ausser Ferridacetat und freier Essigsäure eine beträchtliche Menge Ammoniumnitrat und -acetat enthielt.

Lösung	Ferrid-atome in 100 C.C.	Coloräquivalente Schichten	Atom-constante	Intensitäts-verhältniss	Beobachtungszeit
IV	0,0101	8,12 Mm.	0,0820	12,2	11. Nov. 1865 bis 9. Sept. 1868
IIIa	0,0057	14,5 „	0,0824		
III	0,0102	7,65 „	0,0783	12,7	23. Mai 1863 bis 9. September 1868
IIA	0,0051	15,35 „	0,0785		

Es muss nach IV und IIIa geschlossen werden, dass in stark sauren Ferridacetatlösungen eine geringe Menge Ammoniumchlorür und -acetat chromatisch indifferent ist, und nach III und IIA, dass Ammoniumnitrat sich dem Ammoniumchlorür gleich verhält. Dass die Intensität der beiden letztgenannten Lösungen diejenige der beiden ersten übertrifft, kann wohl nur aus ihrem grossen Gehalt an Ammoniumacetat bei unzureichendem Essigsäuregehalt erklärt werden, vgl. Cap. 3.

Zur Stütze obiger Schlussfolgerungen kann das Verhalten von 2 anderen Lösungen angeführt werden, welche durch Versetzen von etwas thonerdehaltigem Eisenchlorid mit wenig überschüssigem Ammoniak und stark überschüssiger Essigsäure gewonnen worden waren. Ihre Intensität wurde bestimmt sowohl in diesem Zustande als auch nach vorgenommener Veränderung ihrer Beimischungen.

Von der Lösung No. 15, welche 0,436 Grm. oder 0,00548 At. Eisenoxyd in 100 C.C. enthielt, wurde nämlich ein Theil mit 0,07atomiger Salmiaklösung also von $\frac{0,0700}{0,0055} = 12,7$facher Concentration auf das doppelte Volumen gebracht = Lösung 15 a;

ein anderer Theil mit 0,028atomiger Natriumacetatlösung (also von $\frac{0,028}{0,0055} = 5,1$facher Concentration) in gleichem Maasse verdünnt = 15 b.

Aus der zweiten Lösung (No. 17) aber wurde das Eisenoxyd (0,253 Grm. = 0,0032 At. Fe_2O_3 in 100 C.C.) durch Ammoniak ausgefällt, abfiltrirt, durch concentrirte Essigsäure wieder gelöst und mit Wasser auf das Volum der ursprünglichen Lösung gebracht = No. 17 a.

Als *coloräquivalente Schichten* ergaben sich

für No. 15	14,93 Mm.		den 6. März 1866
„ „ 15 a	30,5	„	den 6. März 1866
„ „ 15 b	29,6	„	den 6. März 1866
„ „ 17	25,3	„	den 24. September 1866
„ „ 17 a	25,6	„	den 5. October 1866.

(Die Beobachtung vom 5. October ist nach Lösung No. III auf die Sonnenfarbe des 24. September reducirt worden, der Unterschied betrug übrigens nur 0,0025.)

Das Verhalten der Lösungen 15, 15 a und 15 b zeigt, dass die auf *gleiche* Concentration bezogene Intensität durch Salmiak etwas erniedrigt, durch Natriumacetat etwas erhöht worden ist; das Verhalten der Lösungen 17 und 17 a lehrt, dass die Intensität der *reinen* Ferridacetatlösung 17 a ein Weniges niedriger ist, als diejenige der Ammoniumacetat und -chlorür haltenden Lösung 17. Ausser der Verschiedenheit

der Intensität zeigte sich auch eine solche der Nuance; wir kommen darauf zurück.

7) Einfluss der Phosphorsäure.

Lösung	Ferridatome in 100 C.C.	$\frac{n(NaO)_2 . HO . PO_5}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
A e	0,01076	—	7,03 Mm.	0,0756	13,2	9. April bis 9. Mai 1863
f	0,01057	0,1	7,18 „	0,0757		
II A	0,0051	—	15,35 „	0,0784	12,75	
II A a	0,00505	0,1	15,1 „	0,0764	13,1	

Sonach hat die zugesetzte Phosphorsäure die Intensität der Lösung A e unverändert gelassen, dagegen diejenige der Lösung II A etwas gesteigert. Bezüglich der Nuance unterschieden sich in beiden Fällen die phosphorsäurehaltigen Lösungen von den phosphorsäurefreien durch einen merklichen Zuwachs an Gelb.

B. Abhängigkeit der Zusammensetzung der Eisenoxydverbindungen von der Zusammensetzung der Lösungen.

In den einfachsten hier vorliegenden Fällen, nämlich Lösung IV, XI und 17 a, ist Eisenoxydhydrat in Essigsäure und Wasser aufgelöst worden; es ist dadurch eine blutrothe Flüssigkeit entstanden von qualitativ und quantitativ bestimmter Färbung, als deren Ursache kein Chemiker zweifeln wird eine chemische Verbindung zwischen Eisenoxyd und Essigsäure, nämlich Ferridacetat, anzunehmen. Einige der übrigen Lösungen sind in ähnlicher Weise entstanden, d. h. durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Essigsäure, jedoch so, dass ersteres die Zersetzungsproducte seiner ursprünglichen Lösung (Salmiak und Ammoniumnitrat) mit in die entstehende Ferridacetatlösung hinüber nahm, im Gemenge mit dem Acetat des Fällungsmittels (Ammoniumacetat). Andere Lösungen sind durch Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit Alkaliacetat erzeugt worden, andere haben überdies eine Vermengung mit verschiedenen farblosen Salzen erfahren. *Alle* Lösungen erscheinen dem unbewaffneten Auge blutroth in grösserer oder geringerer Farbenstärke, *alle* könnten oder

sollten sogar nach der gewöhnlichen Stöchiometrie ihre Färbung dem sogenannten neutralen Ferridacetat ($Fe_2O_3 . \bar{A}_3$ nach der alten Schreibweise), wo nicht einem saureren Acetat, verdanken — aber was sagt die Chemie angesichts der chromometrisch nachgewiesenen qualitativen und quantitativen Unterschiede des in den verschiedenen Lösungen vermutheten Ferridacetats?

Wenn die Färbung eines Körpers d. i. dessen Einfluss auf durchgelassenes oder zurückgeworfenes Licht in causalem Verhältniss zur Anordnung seiner kleinsten Theilchen steht — und daran zweifelt wohl Niemand! — so muss aus einer Veränderung der Farbe rückwärts auf eine Veränderung des atomistischen Baues geschlossen werden. Versuchen wir, was sich aus den mitgetheilten unter gleichbleibenden physikalischen Bedingungen angestellten chromatischen Beobachtungen auf den Chemismus der Lösungen schliessen lässt.

Wir haben aus den drei ersten Gruppirungen der chromatischen Messungen erfahren:

a) dass die specifische (d. h. die auf gleiche Eisengehalte reducirte) Intensität des Ferridacetats durch Verdünnung der Lösung mit Wasser zunimmt;

b) desgleichen (in schwach sauren Lösungen) durch Zusatz von neutralem Alkaliacetat und -sulfat;

c) dass sie aber abnimmt durch Vermehrung der freien Essigsäure; so wie

d) dass die Färbung mit dem Wachsen der specifischen Intensität (bis auf wenige Ausnahmen) einen mehr gelben Ton annimmt. Nebenbei ist angeführt worden, dass

e) die specifisch intensivsten Lösungen am geneigtesten zu einer mit Ausscheidung des Eisenoxyds verbundenen Selbstentmischung sind.

Nach Beobachtung b könnte man sich zu dem Schluss verleiten lassen, dass für vollständige Umwandlung des Ferridsulfats in das Acetat eine grössere Menge Alkaliacetat nöthig sei, als dem einfachen stöchiometrischen Verhältniss entspricht — wenn nur auch die Intensität der reinen aber stark sauren Ferridacetatlösungen IV und XI diejenige aller übrigen Lösungen überträfe! In Wirklichkeit aber gehören

Lösung IV und XI zu den wenigst intensiven und dieser Umstand zwingt uns, die Schlussfolgerungen von der reinen Ferridacetatlösung aus anzufangen.

Man hat nun die Wahl als Ursache ihrer Färbung saures oder neutrales Ferridacetat anzunehmen.

Da eine verdampfende Lösung von Ferridacetat nicht neutrales sondern basisches Salz hinterlässt und somit eine geringe Verwandtschaft zwischen Eisenoxyd und Essigsäure bekundet, hat die Existenz eines sauren Ferridacetats in der Lösung wenig Wahrscheinlichkeit für sich; ich glaube vielmehr, dass die stark sauren Lösungen IV und XI nur das neutrale Acetat $Fe_2O_3 . \bar{A}_3$ enthalten, vielleicht nicht einmal alles Eisenoxyd mit so viel Essigsäure verbunden, sondern zum Theil als basisches Salz.

Von diesem Grunde aus schliesse ich weiter, dass die specifisch intensiveren Lösungen ihre mehr gelbe Färbung basischem Ferridsalz verdanken. Wenn die, an sich farblosen oder wenig gefärbten, salpetersauren, salzsauren und schwefelsauren Eisenoxydlösungen durch gesteigerten Alkalizusatz, d. h. durch Wegnahme von Säure, allmählich dunkelbraun gefärbt und endlich bis zur Ausfällung von Eisenoxyd verändert werden, warum sollte nicht dem ähnlich Ferridacetat bräunlich und dunkler gefärbt werden in dem Maasse, als es basischer wird und dem Punkte freiwilliger Eisenoxydabscheidung sich nähert?

Die beobachtete Steigerung der Intensität durch *Wasser*zusatz würde somit auf einer hierdurch verursachten Zerlegung des neutralen Ferridacetats, die Schwächung durch *Essigsäure*zusatz auf dem entgegengesetzten Processe, d. h. auf Ueberführung eines basischen Ferridacetats in neutrales beruhen. Beide Processe können rein mechanisch aufgefasst werden: je weiter die Moleküle des Eisenoxyds und der Essigsäure durch zwischentretende Wassermoleküle räumlich von einander getrennt werden, desto weniger gravitiren sie gegeneinander. Es ist aber auch eine chemische Anziehung zwischen Wasser und Essigsäure über die herkömmlich angenommenen Essigsäurehydrate nicht unwahrscheinlich.

Eine solche chemische Anziehung ist unzweifelhaft für die intensitätssteigernde Wirkung der *schwefelsauren* und *essigsauren Alkalien* zu behaupten. Von beiderlei Salzen sind saure Verbindungen bekannt. Die Lösung von Natriumacetat in Essigsäure muss als Biacetat, die von Natriumsulfat in Essigsäure als Bisulfat und Biacetat enthaltend angesehen werden. Bei dem grossen Affinitätsunterschied zwischen Eisenoxyd und den Alkalien hat es für mich nichts Befremdliches, dass aus neutralem Ferridacetat Essigsäure an zugemischtes Natriumsulfat übergeht unter Erzeugung von basischem Ferridacetat. Ist dagegen genug freie Essigsäure vorhanden, so schützt diese das Ferridacetat vor Essigsäureentziehung durch Alkalisulfat und -acetat.

Nach gleichem Gesichtspunkt fasse ich das Verhalten des *Magnesiumsulfats* in stark saurer Ferridacetatlösung auf; es ist durch diesen Zusatz im Mittel der zwei ersten Beobachtungsperioden vom 9. April 1863 bis 13. Februar 1865 (p. 326) keine chromatische Veränderung bewirkt worden. Ueber sein Verhalten in schwachsaurer Lösung wage ich keine bestimmte Ansicht zu äussern, ob es dem Ferridacetat Säure entziehen wird zur Bildung von saurem Salz? oder ob die Affinitätsgrössen der Magnesia und des Eisenoxyds einander nahe genug stehen, dass zwischen Magnesiumsulfat und Ferridacetat ein theilweiser Austausch der Säuren stattfinden kann, wie er zwischen Aluminiumsulfat oder -chlorid und Ferridacetat mit Sicherheit vorausgesetzt werden darf?

Ich möchte letzteres, nämlich theilweise Bildung von basischem Ferridsulfat, für wahrscheinlich halten und zwar nicht nur für das Sulfat des Magnesium, sondern sogar für das des Natrium, weil einerseits die magnesiahaltige Lösung Df in der letzten Beobachtungsperiode wesentlich intensiver erscheint als die magnesiafreie Dc und weil andererseits in einer gut gewaschenen Fällung, welche aus den stark basischen natronhaltigen Lösungen Aa, Ba u. s. w. freiwillig sich abgeschieden hatte, ein nicht unbedeutender Schwefelsäuregehalt nachgewiesen worden ist, nämlich 0,0247 Grm. Schwefelsäure (nach 0,0720 Grm. Baryumsulfat) auf 0,554 Grm. Eisenoxyd, also 1 At. Schwefelsäure auf 11 At. Eisenoxyd.

Bezüglich der stark sauren Lösungen, welche die Elemente von *Alkalisulfat* enthalten, muss nach ihrer chromatischen Uebereinstimmung mit reiner Ferridacetatlösung angenommen werden, dass, wenn nicht sämmtliche Schwefelsäure, so doch wenigstens 99 Hundertstel an Alkali gebunden sind und höchstens 1 Hundertstel an Eisenoxyd — trotzdem, dass, wie an anderem Orte mitgetheilt worden ist, Essigsäure aus Ferridsulfat Schwefelsäure auszutreiben vermag und also wohl auch Alkalipolysulfat sollte zersetzen können, besonders in Gegenwart einer grossen Menge von Ferridacetat, welches jedenfalls mehr Anziehungskraft für Schwefelsäure hat als Wasser.

Aus den mitgetheilten chromometrischen Beobachtungen geht ferner hervor, dass reine *Alkalichlorüre* stark saure Ferridacetatlösungen nicht merkbar verändern.

Da, so viel man weiss, die Alkalien keine sauren Chlorüre bilden und darin die Salzsäure sich wesentlich von der Schwefelsäure unterscheidet, so ist es nicht auffällig, dass die salzsauren Alkalien, abweichend von den neutralen Sulfaten, das Verhältniss zwischen Säure und Basis des Ferridacetats unverändert lassen. Dagegen könnte man vermuthen, dass ein Theil des Alkalichlorürs durch überschüssige Essigsäure in Acetat und Salzsäure zerlegt werde, welche ihrerseits theilweise auf das Ferridacetat einwirke und Eisenchlorid bilde. In reinen Eisenchloridlösungen erzeugt zugesetzte Essigsäure nach directen Versuchen in der That eine nicht unbedeutende Menge Ferridacetat, aber fast die Hälfte *weniger* als in Ferridsulfatlösungen, wie ich in einer späteren Abhandlung zeigen werde. Neben Alkaliacetat scheint indess Eisenchlorid nicht oder doch nur spurenweise bestehen zu können; denn abgesehen davon, dass die Existenz des Eisenchlorids in unseren Objectlösungen durch Veränderung der Intensität sich verrathen hätte, würde auch die Farbenqualität afficirt worden sein, da Eisenschlorid dem Ferridacetat chromatisch noch ferner steht als Kaliumbichromat.

Wenn für *Chlorammonium* keine gegenseitige Zersetzung mit Ferridacetat beobachtet worden ist, so befremdet das Ausbleiben dieser Reaction noch weniger beim *Chlorcalcium*, da

dem Calcium eine grössere Verwandtschaft zum Chlor beizulegen ist, als dem Ammonium.

Ueber den Einfluss von *Alkalinitrat* auf Ferridacetat ist nur mit einer einzigen Lösung, II A, experimentirt worden; bis auf weiteres ist anzunehmen, dass es sich wie Alkalichlorür verhält. Es harmonirt diese Annahme ebensowohl mit der Stellung, welcher man der Salpetersäure zwischen Salzsäure und Schwefelsäure einzuräumen pflegt, als auch mit den Chromatismus des (farblosen) Ferridnitrats.

Wenn nach dem Bisherigen geschlossen werden muss, dass Ferridsulfat durch Alkaliacetat in Ferridacetat verwandelt wird, so ist auch in Lösung C d das *Aluminiumsulfat* als in Aluminiumacetat übergeführt anzunehmen; dieses aber kann sich gegen Ferridacetat nicht anders denn als saures Alkaliacetat verhalten d. h. indifferent.

Von der *Phosphorsäure* haben wir in 2 Fällen erfahren, dass sie die Nuance des Ferridacetats verändert, durch Substitution von Gelb statt Roth; in einem Falle, II A a, war damit eine Intensitätssteigerung verbunden.

Da der bei Vermischung der Ferridacetatlösung mit Natriumphosphat entstehende Niederschlag fast farblos ist, sollte nach seiner Wiederauflösung die Nuance des Ferridacetats nicht verändert, die Intensität aber vielmehr vermindert als gesteigert gefunden werden. Dadurch, dass diese Erwartungen nicht erfüllt werden, ist man gezwungen zu schliessen, dass das niedergeschlagene Ferridphosphat nicht unverändert gelöst wird, sondern erst nach geschehener Ueberführung in eine basische Verbindung, trotz des grossen Ueberschusses von freier Essigsäure. Die Entstehung eines basischen Phosphats wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass in beiden phosphorsäurehaltigen Lösungen A f und II A a allmählich (im Laufe mehrerer Jahre) eine braune Fällung sich gebildet hat, nicht aber in den phosphorsäurefreien Mutterlösungen A e und II A. Aus nahe liegenden Gründen können die eben besprochenen Veränderungen der viel freie Essigsäure haltenden Lösungen nicht vom Alkali des geringen Natriumphosphatzusatzes abgeleitet werden. In Lösung A e hat die Phosphorsäure wohl deshalb die Intensität nicht ge-

steigert, weil letztere ohnedies eine höhere war als in II A a mit Phosphorsäure.

Einfluss der Zeit auf Ferridacetatlösungen.

Es ist erwähnt worden, dass in den Lösungen A e und II A im Augenblick der Mischung mit Natronphosphat eine weisse Fällung sich bildete, aber dass sie binnen Kurzem wieder verschwand, ferner dass die phosphathaltigen Lösungen A f und II A a im Laufe der Jahre aufs Neue einen Niederschlag absetzten, indess keinen weissen (neutralen), sondern einen braunen (basischen). Es ist ebenfalls erwähnt worden, dass die schwach sauren Lösungen A a, A c und B a binnen weniger Tage vollständig zerfielen, E a aber binnen einem halben Monat und E binnen 9 Monaten viel Eisenoxyd ausschieden. An sie reiht sich Lösung C a an, in welcher während $5^1/_2$ Jahre ein geringer brauner Absatz entstand. Wie bei den ihrer Zersetzung schnell entgegeneilenden Lösungen eine Zunahme der Intensität beobachtet worden ist, so hat auch in den Fällen einer langsameren Zersetzung die vor sich gehende Molekularveränderung durch chromatische Veränderungen mehrfach sich kund gegeben. Die Atomconstante von Ca ist in den 3 Beobachtungsperioden von 0,077 auf 0,076 und 0,075 gefallen, demnach die specifische Intensität im umgekehrten Verhältniss gestiegen.

Die Atomconstante von II A a hat sich von 0,077 (dem Mittel der beiden ersten Perioden) auf 0,075 in der 3. Periode verändert; dagegen zeigt Lösung A f ein stetiges Wachsen der Atomconstanten von 0,076 auf 0,077 und 0,078. Die Abnahme der specifischen Intensität in A f ist durch reichliche Abscheidung des färbenden Eisenoxyds zu erklären; die Zunahme aber in II A a und besonders C a durch Ueberwiegen gesteigerter Basicität über Eisenabscheidung.

Ebenso glaube ich die chromatischen Veränderungen derjenigen Lösungen auffassen zu müssen, welche des handgreiflichen Zeugnisses eines entstehenden Niederschlags für stattfindende Molekularumsetzungen entbehren. Z. B. zeigt C f durch die Atomconstanten 0,0801, 0,0808 und 0,0813 einen allmählichen Uebergang von basischem Ferridacetat in neutrales an, desglei-

chen Ec mit 0,077, 0,078 und 0,081. Beide sind aus weniger sauren Lösungen unter Essigsäurezusatz gebildet worden.

Im Widerspruch hiermit scheint die Lösung De sich zu befinden, welche durch Verdünnung mit Wasser, ohne Essigsäurezusatz, aus D entstanden ist, also basischer werden oder wenigstens unverändert bleiben sollte, aber durch die Zunahme ihrer Constanten von 0,079 zu 0,082 und 0,083 einen allmählichen Uebergang aus basischem Acetat in neutrales anzeigt. Die Erklärung muss im Chromatismus der Mutterlösung D gesucht werden. Nach ihren entfernteren Bestandtheilen hätte die sehr saure Lösung D, welche aus concentrirter Alaun- und Natriumacetatlösung mit Zusatz von 25 Volumprocenten Eisessig dargestellt war, weniger basisches Ferridacetat enthalten sollen als die weniger saure Lösung C. Die chromatische Analyse aber hat durch die Constante 0,0785 für D und 0,0805 für C das Gegentheil dargethan. Ob nun der Grund darin liegt, dass das basische Ferridacetat, welches beim Vermischen von schwach angesäuerter Eisenalaunlösung mit Natriumacetat entsteht (vergl. Lösung B), in der sehr concentrirten Lösung D zu wenig Beweglichkeit der Atome gehabt hat, um in das (für verdünntere Lösungen beobachtete) chemische Gleichgewicht überzugehen oder ob in sehr concentrirten Lösungen bei starkem Ueberschuss von Essigsäure ein anderes chemisches Gleichgewicht, als das hier allgemein beobachtete, stattfinde, wage ich nicht zu entscheiden. Auf der einen Seite wirkt concentrirte Essigsäure innerhalb enger Grenzen des Wassergehalts entweder stark zersetzend auf Ferridsulfat (unter Bildung von Ferridacetat) oder wieder vereinigend auf dessen Bestandtheile (durch Ausfällung von Ferridsulfat, welches in concentrirter Essigsäure unlöslich ist). Auf der anderen Seite ist das Eisenoxyd der Mutterlösung D (entgegen allen übrigen Beobachtungen) um so leichter und vollständiger in neutrales Salz übergegangen, je mehr dieselbe mit Wasser verdünnt wurde.

D, concentrirt, hatte die Atomconstante von . . . 0,0785,
De, 5-fach verdünnt, hatte sogleich die Atomconst. von 0,0785,
endlich „ „ „ 0,0827,
Da, 10-fach verdünnt, hatte sogleich „ „ „ 0,0801.

Das Verhalten der mit Magnesiumsulfat versetzten Df mit erst steigender, dann fallender Atomconstante, nämlich 0,0794, 0,0802 und 0,0780, könnte man so deuten, dass in ihr anfänglich wie in der Schwesterlösung De die Gravitation nach der chemischen Gleichgewichtslage zwischen Eisenoxyd und überschüssiger Essigsäure d. i. nach völliger Verwandlung in neutrales Ferridacetat vorwaltete, schliesslich aber durch die allmählich beschleunigte Gravitation der Schwefelsäure des Magnesiasalzes nach dem Eisenoxyd zu theilweiser Bildung basischen Ferridsulfats überholt wurde.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen auch die Lösungen Ad und Ae. Beide waren aus der stark basischen Lösung A durch Essigsäurezusatz dargestellt worden, beide mit starkem Wachsen der Atomconstanten, von 0,044 für A auf 0,0742 für Ad und 0,0756 für Ae. Die Constante der letzteren hielt sich längere Zeit ziemlich gleich, ging aber allmählich auf 0,0734 herunter. Die Constante von Ad dagegen stieg nach der ersten Beobachtung ziemlich bedeutend, blieb dann längere Zeit gleich und fiel endlich wieder auf die anfängliche Grösse, nämlich:

$$0{,}00336 \times \begin{cases} 20{,}6 = 0{,}069, \text{ den 13. April 1863} \\ 23{,}6 = 0{,}079, \text{ den 15. April 1863} \\ 23{,}1 = 0{,}078, \text{ den 13. Februar 1865} \\ 20{,}7 = 0{,}069, \text{ den 16. August 1868.} \end{cases}$$

Der Grund der rückläufigen Bewegung ist mir völlig dunkel.

Lösung II A hat sich ausnehmend gleichmässig verhalten.

Lösung III ist anfänglich etwas intensiver geworden, aber endlich ziemlich auf den Ausgangspunkt zurückgekehrt. Lösung Cd hat in den beiden ersten Perioden ähnlich wie III sich verändert.

Die besprochenen Veränderungen der Ferridacetatlösungen in der Zeit lassen sich theilweise auf eine auch in Lösungen stattfindende chemische Trägheit zurückführen. Wo es sich um Veränderungen des Aggregatzustandes handelt, ist die chemische Trägheit alltäglich zu beobachten; es ist leichter, einen Niederschlag zu erzeugen, als denselben wieder aufzulösen. In Lösungen findet die Ausgleichung chemischer

Gleichgewichtsstörungen schneller statt, aber bei unbedeutender Verrückung der Gravitationspunkte immerhin langsam.

Die Veränderungen des Ferridacetats können aber auch theilweise von äusseren Einflüssen abhängen, hauptsächlich von Temperaturwechsel. Im Ganzen hat die Temperatur der Lösungen sich selten viel von 18° C. entfernt. Die schnell vorübergehenden Abkühlungen während der Messung bei extremer Winterkälte abgerechnet ist die Temperatur jedoch eine wesentlich niedrigere gewesen im Frühjahr 1864 beim Umbau des Laboratorium und im Winter 1867—68 während einer längeren Reise. Wesentlich höher dagegen war die Temperatur während des heissen Sommers 1868.

Auf stark saure Ferridacetatlösungen scheint Temperaturwechsel nicht einzuwirken, in hohem Grade aber auf Lösungen mit sehr labilem chemischen Gleichgewicht, z. B. auf essigsaure Lösungen von Ferridsulfat.

Die erschöpfende Erörterung dieser Frage muss besonderen Versuchen vorbehalten bleiben, wie denn überhaupt jede einzelne der behandelten Beziehungen ihre eigene Versuchsreihe verlangt, ehe sie in einigermaassen befriedigender Klarheit dargestellt werden können. Dabei dürfte eine noch kurz zu besprechende Erscheinung eine nähere Beleuchtung verdienen.

In der Regel zeichnen sich schwach saure (basische) Ferridacetatlösungen durch gelbliche Nuance, stark saure (neutrale) durch reineres Roth aus — dem entgegen hat die Lösung A e zu den wenigst gelben gehört.

Ferner besassen einige stark saure Lösungen eine hochrothe Nuance, zu deren (chromatischer) Neutralisation die für ähnliche Lösungen benutzte Complementärfarbe zu wenig Grün enthielt, in auffallender Weise die salmiakhaltige Lösung No. 17, während die salmiakfreie 17 a sich wie gewöhnlich verhielt;

desgl. die der Lösung 17 ganz ähnlich zusammengesetzte No. 18;

desgl. die mit Natriumacetat versetzte Lösung 15 b, gegenüber der salmiakreichen 15 a und noch mehr gegenüber der salmiakarmen No. 15.

Hat man es in diesen Lösungen mit Ferridacetaten anderer Atomgruppirung oder anderen Säuregehalts oder mit Doppelverbindungen von Ferridacetat und Alkalisalzen zu thun?

Es ist dies eine interessante Frage, aber nur eine von den unzähligen über die Gesetze der chemischen Affinität, deren Enthüllung eben so sehr das Ziel der theoretischen Chemie ausmacht als das fruchtbarste Feld chromometrischer Forschung!

Als *Errungenschaften für die Affinitätslehre* glaube ich aus meinen hiermit vorgelegten Untersuchungen folgende Sätze aufstellen zu dürfen:

1) Für den Bestand des neutralen Ferridacetats ($Fe_2O_3 . \bar{A}_3$) in wässeriger Lösung bedarf es der Gegenwart einer bedeutenden Menge freier Essigsäure.

2) Letztere muss um so reichlicher vorhanden sein, je mehr Salze zugegen sind, welche durch Bildung saurer Salze Säure zu binden vermögen, z. B. Alkaliacetate und -sulfate.

3) Entgegen der gewöhnlichen Annahme (nach dem Berthollet'schen Gesetze) tauscht in stark essigsaurer Lösung das Ferridacetat nicht oder doch kaum merkbar seine Säure mit den Sulfaten des Kalium, Natrium, Ammonium und Magnesium; ebensowenig mit den Chlorüren des Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium oder dem Nitrat des Ammonium — oder mit anderen Worten: unter den eingehaltenen Bedingungen ist die Anziehungskraft des (schwach basischen) Eisenoxyds durch seine Verbindung mit der massenhaft vorhandenen (relativ schwachen) Essigsäure hinreichend abgeschwächt worden, um die starken Säuren (Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure) den starken Basen (Alkalien und alkalischen Erden) bis auf unmerkliche Mengen zu überlassen.

4) Dagegen entzieht das in Essigsäure gelöste Eisenoxyd den stärkeren Basen (trotz deren Ueberschuss) die bei gewöhnlicher Temperatur schwächere Phosphorsäure zu einem kleineren oder grösseren Theile, sich mit ihr zu einer *basischen* Verbindung vereinigend, welche allmählich aus der sauren Lösung ausfällt.

5) Eine in Lösungen stattgefundene Störung des Affini-

tätsgleichgewichts kommt um so langsamer zum Austrag, je weniger energisch die reagirenden Verwandtschaftsgrössen sind.

Auf die Folgerungen, welche sich hieraus für die Zusammensetzung der bei agriculturchemischen Wasserculturen benutzten Nährstofflösung ergeben, kann ich jetzt noch nicht näher eingehen. Für die chromometrische Bestimmung des Eisenoxyds als Ferridacetat aber ist als Regel festzuhalten, dass man sie nur in stark essigsaurer Lösung ausführe, mit möglichster Beschränkung des Gehalts an Alkalisulfat und mit Ausschluss von Phosphorsäure.

Anhang.

A. Ursprung, Darstellung und Zusammensetzung der chromometrisch untersuchten Ferridacetatlösungen.

Zur Darstellung dienten folgende Materialien:

1) *Ferridammonsulfat* (Ammoneisenalaun) I, 39,0 Grm.*) reine Krystalle mit 80 C.C. der verdünnten Schwefelsäure No. 5 (um die beim Auflösen des Alauns in Wasser stattfindende Bildung von basischem Ferridsulfat zu verhindern) und Wasser auf 200 C.C.

In 100 C.C. nach der Analyse 3,227 Grm. (= 16,55 p.C. des Alauns) oder 0,04034 At. Fe_2O_3; spec. Gew. = 1,0955.

2) *Ferridnitrat* II (durch Lösen von reinem Eisendraht in

---

*) Da bei der Chromometrie nicht die bei gewöhnlichen Analysen einfach relativen Gewichtsmengen in Betracht kommen, sondern Gewicht, Volum und Längenmaasse in Berechnung zu nehmen sind, so erwähne ich, dass meine Gewichtsstücke und Längenmaasse aus dem bekannten Atelier des Herrn F. Hugershoff in Leipzig nach Pariser Etalon bezogen und mit denjenigen anderer tüchtiger Mechaniker übereinstimmend befunden worden sind;

dass ich seit 17 Jahren den Raum von 1 Grm. reinen Wassers bei ungefähr 17,5° C. „Cubiccentimeter" benannt habe;

dass die hier ohne Wärmegrade aufgeführten specifischen Gewichte gleich dem in Gramm ausgedrückten Gewicht von 1 solchem Cubiccentimeter bei mittlerer Temperatur von 17—18° sind;

dass mit einem Atom die in Gramm ausgedrückte Aequivalentzahl eines chemischen Körpers nach älterer Schreibweise und H = 1 Grm. gemeint wird.

Salpetersäure 3 Jahre früher erhalten, stark sauer, enthielt Ende 1866 bei einem spec. Gew. von 1,1456 4,088 Grm. = 0,0511 At. Fe_2O_3 in 100 C.C. (Kurz nach der Darstellung waren durch meinen Assistenten gefunden worden 4,029 Grm. = 0,0504 At. Eisenoxyd.)

3) *Ferridsulfat* VI. 71,794 Grm. reinen Ammoneisenalauns wurden im December 1865 mit concentrirter Salpetersäure unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure in einem langhalsigen Kaliglaskolben übergossen (bedeutende Wärmebindung) und mit aufgesetztem Glasventil 3 Tage lang bei mässiger Wärme bis zur völligen Zerstörung des Ammons (Aufhören der Stickstoffentwickelung) digerirt; der 33,674 Grm. schwere Kolben verlor dabei nur 0,002 Grm. an Gewicht.

Die Lösung wurde in Meissner Porcellan abgedampft und der Rückstand längere Zeit stark, aber nicht bis zum Glühen erhitzt. Das Ferridsulfat wog 30,3 Grm. (statt der berechneten 29,9 Grm., war blass fleischröthlich gefärbt und löste sich langsam in kaltem Wasser (mit Hinterlassung von 0,028 Grm. Bleisulfat). Die auf 80 C.C. verdünnte Lösung (VI) hatte bei 18° 1,3195 spec. Gew. und enthielt auf 100 C.C. 0,1861 At. Fe_2O_3, neben höchst unbedeutender Menge freier Schwefelsäure.

4) Für Ferridacetatlösung IV wurde *Eisenoxydhydrat* angewendet, welches unmittelbar vorher aus der Ferridammonlösung I durch warme Digestion mit Ammoniak erhalten worden war. Für Ferridacetatlösung XI diente ein älteres Eisenoxydhydratpräparat.

5) Titrirte *Schwefelsäure* mit 4 Grm. = 0,1 At. SO_3 in 100 C.C.

6) *Essigsäure a* mit 1,070 spec. Gew. und 1,679 At. $C_4H_4O_4$ in 100 C.C.

Essigsäure b mit 0,5 At. $C_4H_4O_4$ in 100 C.C.

Essigsäure c mit 1,0608 spec. Gew. und 1,714 At. $C_4H_4O_4$ in 100 C.C.

7) *Natriumacetat a* mit 1,085 spec. Gew. und 0,2108 At. Salz in 100 C.C. nach directer Bestimmung (Abdampfung mit Schwefelsäure und Verglühung eines abgemessenen Volumtheils der aus 140 Grm. Natriumacetatkrystallen dargestellten 500 C.C. Lösung).

Natriumacetat b mit 1,081 spec. Gew. und 0,2004 At. Salz in 100 C.C.

8) *Natrium-c-phosphat* mit 0,05 At. $(NaO)_2 . HO . PO_5$ in 100 C.C. Lösung.

9) *Baryumacetat* mit 1,184 spec. Gew. und 0,2125 At. Salz (nach Bestimmung des durch Abdampfen mit Salzsäure resultirenden Chlorbaryum) in 100 C.C. Lösung.

10) *Chlornatrium* mit 1,154 spec. Gew. bei 15° und 0,4034 At. NaCl in 100 C.C. Lösung.

11) *Chlorcalcium* mit 1,162 spec. Gew. und 0,3684 At. CaCl (nach einer Bestimmung des Kalks als Gyps) in 100 C.C. Lösung.

12) *Magnesiumsulfat* mit 0,100 At. Salz in 100 C.C. Lösung.

13) *Kalithonerdealaun* mit 0,020 At. Alaun in 100 C.C. Lösung.

Aus den genannten Materialien sind die für die chromometrische Untersuchung bestimmten Ferridacetatlösungen folgendermaassen entstanden:

Aus dem sauren *Ferridammonsulfat* I

A, 50 C.C. I + 100 C.C. Natriumacetat 7 a.

a, 10 C.C. A mit Wasser auf 100 C.C. — zerfiel binnen 4 Tagen (vor der Prüfung).

b, 10 C.C. A mit Wasser auf 200 C.C. — zerfiel binnen 2 Tagen (vor der Prüfung).

a', 10 C.C. A mit Wasser auf 100 C.C., also identisch mit A a, wurde sogleich nach der Darstellung untersucht; begann schon am ersten Tag zu zerfallen.

c, 10 C.C. A mit 30 C.C. Wasser — zerfiel binnen 3 Tagen.

d, 10 C.C. A mit 30 C.C. verdünnter Essigsäure 6 b.

e, 80 C.C. A mit concentrirter Essigsäure 6 a auf 100 C.C.

f, 50 C.C. A e mit 1 C.C. Natriumphosphat 8; der weisse Niederschlag löste sich bald bei wiederholtem Schütteln.

B, 30 C.C. I mit 30 C.C. Natriumacetat 7 a und Wasser auf 100 C.C.

a, 10 C.C. B mit 30 C.C. Wasser; zerfiel binnen 1 Tag (vor der Prüfung),

a', identisch mit B a, unmittelbar nach der Darstellung geprüft, zerfiel binnen 1 Tag.

C, 30 C.C. I mit 30 C.C. Natriumacetat 7 a, 20 C.C. verdünnte Essigsäure 6 b und Wasser auf 100 C.C.

a, 10 C.C. C mit 30 C.C. Wasser.

a′, Identisch mit a, unmittelbar nach der Darstellung geprüft, wurde nach einigen Tagen mit der 1 Tag älteren Schwesterlösung a vereinigt.

b, 10 C.C. C mit Wasser auf 100 C.C.

c, 10 C.C. C mit 20 C.C. concentrirter Essigsäure 6 a und Wasser auf 100 C.C.

d, 10 C.C. C mit der durch Ammoniak gefällten und durch Essigsäure wieder aufgenommenen Lösung von 20 C.C. Kalialaun 13 und Wasser auf 50 C.C.

e, (10 C.C. C + 40 C.C. C a, a′ =) 20 C.C. C mit 10 C.C. Magnesiumsulfat 12 und 12,6 C.C. verdünnter Essigsäure 6 b nebst Wasser auf 80 C.C.

f, 10 C.C. C mit 4,2 C.C. Chlorcalcium 11 und 12,6 C.C. verdünnter Essigsäure 6 b nebst Wasser auf 50 C.C. — setzte ziemlich viel Gyps ab.

D, 30 C.C. I mit 30 C.C. Natriumacetat 7 a und concentrirter Essigsäure 6 a auf 80 C.C.; schied im Laufe eines Monats etwas gelbes, nicht näher untersuchtes Pulver ab.

a, 10 C.C. D mit Wasser auf 100 C.C.

b, 10 C.C. D mit 20 C.C. concentrirter Essigsäure 6 a und Wasser auf 100 C.C.

c, 10 C.C. D mit Chlornatrium 10 auf 50 C.C.

d, 10 C.C. D mit 4,2 C.C. Natriumacetat 7 a und Wasser auf 50 C.C.

e, 10 C.C. D mit Wasser auf 50 C.C.

f, 25 C.C. D mit 10 C.C. Magnesiumsulfat 12 und Wasser auf 50 C.C.

E, 30 C.C. I mit 30 C.C. Baryumacetat 9 und Wasser auf 100 C.C. — die Flüssigkeit klärt sich leicht vom entstehenden Baryumsulfat, scheidet aber binnen 8 Monaten viel basisches Salz ab, welches fest am Glase haftet.

a, 10 C.C. E mit Wasser auf 50 C.C.; beginnt binnen 14 Tagen zu zerfallen.

b, 10 C.C. E mit 10 C.C. concentrirter Essigsäure 6a und Wasser auf 50 C.C.

c, 15 C.C. E mit 15 C.C. verdünnter Essigsäure 6b.

Vor Bildung der Lösungen Ea—c wurde in der Mutterlösung der Barytniederschlag gut aufgeschüttelt; in Ec setzte er sich schnell wieder ab, während Ea und b sehr langsam sich klärten und deshalb nicht zur chromometrischen Prüfung gelangten.

Aus dem *Ferridnitrat* II:

IIA, 10 C.C. II mit überschüssigem Ammoniak gefällt, mit überschüssiger Essigsäure wieder aufgenommen und endlich mit Wasser auf 100 C.C. verdünnt.

IIAa, 50 C.C. IIA mit 0,5 C.C. Natriumphosphat 8; der weisse Niederschlag löst sich bei wiederholtem Schütteln bald auf.

III, 10 C.C. II zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure mit Salzsäure digerirt, mit Ammoniak gefällt und in überschüssiger Essigsäure wieder aufgenommen bis zur Verdünnung von 50 C.C.

Aus dem *Ferridsulfat* VI:

III a, 10 C.C. der durch Verdünnung von 12,25 C.C. VI mit Wasser auf 80 C.C. erhaltenen Lösung VIb wurden mit wenig überschüssigem Chlorbaryum gefällt, nahe zur Trockne verdampft, in Wasser aufgenommen, mit wenig überschüssigem Ammoniak gefällt und mit reichlichem Essigsäurezusatz auf 50 C.C. gebracht.

IVf, 10 C.C. der durch Verdünnung von 9,023 C.C. VI mit 30 C.C. concentrirter Essigsäure 6c und Wasser auf 80 C.C. gebrachten Lösung VId wurden mit 3,3 C.C. Natriumacetat b auf 50 C.C. gebracht.

Aus *Eisenoxydhydrat:*

IV, 18,727 Grm. Ferridammonsulfat I wurden den 21. October 1865 mit Ammoniak warm gefällt, Niederschlag bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaction gewaschen, mit 38 Grm. concentrirter Essigsäure c digerirt und mit Wasser auf 70 C.C. gebracht. Etwas Eisenoxyd blieb mit hochrother Farbe ungelöst. 49,804 Grm. der Lösung IV (mit dem spec. Gew. von 1,084) gaben bei der

Analyse den 4. October 1866 0,3780 Grm. Eisenoxyd, also enthielten 100 C.C. der Lösung 0,808 Grm. = 0,0101 At. Eisenoxyd.

XI, Durch Digestion von einem älteren Eisenoxydhydratpräparat mit concentrirter Essigsäure 1866 erhaltene Lösung zeigte 1869 nach einer von Herrn Dr. Cl. Winkler gütigst ausgeführten Controlanalyse einen Eisenoxydgehalt, der $\frac{296}{905} = 0{,}327$ von demjenigen der Lösung III betrug und deshalb hier mit $0{,}327 \times 0{,}818 = 0{,}268$ Grm. oder 0,00335 At. Fe_2O_3, in Uebereinstimmung mit dem früher benutzten *) angenommen wird.

Von den hier verzeichneten Ferridacetatlösungen sind nicht zur Untersuchung gekommen:

wegen vorzeitiger Zersetzung: Aa und b, sowie Ba; wegen unvollständiger Klärung: Eb.

Die übrigen gruppiren sich rücksichtlich ihrer Darstellung folgendermassen:

Es sind entstanden

aus dem sauren *Ferridammonsulfat* I

durch Mischung mit Natriumacetat: A und B;

durch Mischung mit Natriumacetat und Essigsäure: C und D;

durch Mischung mit Baryumacetat: E;

aus dem *Ferridnitrat* II: II A;

aus *Eisenchlorid:* III und III a.

Die letzten 3 durch Uebersättigen mit Ammoniak und Wiederauflösen des Niederschlags in Essigsäure.

Aus dem *Ferridsulfat* VI durch Essigsäure und Natriumacetat: VI f;

aus *Eisenoxydhydrat* durch directes Lösen in Essigsäure: IV und XI.

Ferner sind erhalten worden

durch *Verdünnung mit Wasser:* Aa' und c, Ba', Ca, a' und b, Da und e aus A, B, C und D;

*) Vergl. meine Abhandlung: über einige chromatische Verhältnisse des Annattos, Ferridacetats und Kaliumbichromats, dies. Journ. **101**, 204 ff.

durch Zusatz von *Essigsäure:* A d und e, C c, D b und E c aus denselben A, B, C und D;
durch Zusatz von *Natriumacetat:* D d aus D;
durch Zusatz von *Magnesiumsulfat:* D f aus D;
durch Zusatz von *Magnesiumsulfat* und *Essigsäure:* C e aus C;
durch Zusatz von *Chlornatrium:* D c aus D;
durch Zusatz von *Chlorcalcium* und *Essigsäure:* C f aus C;
durch Zusatz von *Natriumphosphat:* A f aus A e und II A a aus II A;
durch Zusatz von *Kalialaun* und *Alkaliacetat:* C d aus C.

Ueber die procentische und atomistische Zusammensetzung der chromometrischen Objectlösungen giebt nebenstehende Tabelle I Aufschluss. Bezüglich ihrer Aufstellung ist indess zu bemerken, dass für die bei der Mischung der Bestandtheile erfolgten Volumveränderungen der Lösungen A, A c und d, B a′, C a und E c keine Correctionen angebracht worden sind, ebensowenig für den auskrystallisirenden Gyps der Lösung C f; wohl aber für das Volum des in E entstehenden Barytniederschlags, nach dessen absolutem und specifischem Gewicht. Die bei Mischung der hier benutzten Lösungen ohne Aggregatveränderung stattfindenden Volumenveränderungen können nur unbedeutend sein; man würde sie gleichwohl vermieden haben, wenn man von Anfang an der chromometrischen Methode eine so grosse Genauigkeit zugetraut hätte, als sie im Laufe ihrer Anwendung wirklich gezeigt hat.

Obschon die meisten Lösungen wiederholentlich aus dem Aufbewahrungsgefäss in das Chromometer und von diesem zurückgebracht worden sind, so können sie sich doch dabei nicht merklich verändert haben, da sie allzeit sorgfältigst ebensowohl gegen Verdunstung als Verunreinigung geschützt worden sind. Die gläsernen Aufbewahrungsflaschen waren mit gut eingeriebenen Stopfen versehen; eine augenfällige Auflösung der Glasmasse im Laufe der Jahre ist nicht beobachtet worden.

Tabelle I.

Procentische und atomistische Zusammensetzung der Ferridacetatlösungen.

Lösung	Gehalt in 100 C.C.			Auf 1 Atom Eisenoxyd der Lösung kommen Atome			
	Eisenoxyd		Essigsäure-Atome	Essigsäure	Alkali-		Zusätze und andere Bestandtheile
	Grm.	Atome			Acetat	Sulfat	
IV	0,808	0,0101	0,883	88,5	—	—	
XI	0,268	0,00335	?	>80?	—	—	
E	0,984	0,0123	0,0123	1,0	1,00 $H_4NO.\bar{A}$	—	
a	0,197	0,0024	0,0024		0,29 $BaO.\bar{A}$	—	
c	0,492	0,0061	0,256	42	Sa. 1,29 $RO.\bar{A}$	—	
VI f	0,336	0,0042	0,1285	30,5	0,14	3,0	
B	0,968	0,0121	0,0121	1,0			
a'	0,242	0,0030	0,0030				
C	0,968	0,0121	0,112				
a	0,242	0,0030	0,028	9,2			
b	0,097	0,0012	0,0112		1,225		
c			0,347	287			
D	1,210	0,0151	0,435	28,8			
a	0,121	0,0015	0,043				
b			0,378	252			
e	0,242	0,0030	0,087	28,8			
A	1,076	0,01345	0,0134			5,0	
a'	0,108	0,0013	0,0013	1,0			
c	0,269	0,0034	0,0034		6,45		
d			0,380	113			
e	0,861	0,0108	0,348	32,4			
D d	0,242	0,0030	0,087	28,8	7,08		
f	0,605	0,0076	0,2175				2,64 $MgO.SO_3$
C e	0,242	0,0030	0,107	35,3			4,17 $MgO.SO_3$
d	0,194	0,0024	?	?	1,225		3,3 $KO.Al_2O_3.(SO_3)_4 +$ $xH_4NO.\bar{A}$
D c	0,242	0,0030	0,087	28,8			107 NaCl
C f	0,194	0,0024	0,148	61			12,8 CaCl — <5CaO.SO_3 *)
III	0,818	0,0102				—	x H_4NCl
III a	0,456	0,0057	?	?	?	—	x H_4NCl + y BaCl
II A	0,409	0,0051				—	x $H_4NO.NO_5$
A f	0,845	0,0106	0,342	32,4	6,45	5,0	0,1 $(NaO)_2.HO.PO_5$
II A a	0,399	0,00505	?	?	?	—	0,1 $(NaO)_2.HO.PO_5 +$ x$H_4NO.NO_5$

*) Formel der Lösung Cf = 0,0024 ($Fe_2O_3.\bar{A}_3 + 0{,}2\,CaO.\bar{A} + H_4NO.\bar{A} + 5{,}2\,NaCl + 7{,}6\,CaCl + 61\,HO.\bar{A} + (5-x)CaO.SO_3 + yHO$).

Tabelle II.

Die für je einen Beobachtungstag gefundene Color-

Beobachtungstag	Ad	Ae	Af	Ca	Cd	Cf	De
1868, 9. Sept.							
18. August			7,36				
16. „	20,5	6,74	7,31				
22. Juni	20,8	6,71	7,36	25,0		33,6	27,4
1867, 17. August							
9. März							
14. Januar							
5. „							
1866, 17. October							
23. August							
24. März							
6. „							
21. Januar							
1865, 27. Nov.							
12. „		6,80					
11. „		6,60					
13. Februar	30,8	9,23	9,62	34,31		44,8	36,0
6. „		7,12					
6. Januar		7,07					
1864, 23. Dec.		6,40					
11. Nov.		7,44		26,6			
1863, 4. Sept.				26,0			28,6
13. August			8,11				29,5
23. Mai		8,16	8,21		37,2	37,3	30,0
9. „		7,4		Ce	34,9	33,9	26,8
6. „		6,96	7,01	26,6	33,4	33,5	25,9
4. „		7,14	7,52		C		
15. April	23,56				6,43	Cb	26,2
13. „	20,17	Aa'	Ac	Ca	6,37	52,0	Ca'
11. „		19,3—14,1	8,4—6,3	25,3			25,4
9. „					5,7		

äquivalenz der Ferridacetatlösungen in Millimetern.

Df	Ec	II A	II A a	III	III a	IV	VI f	XI
				8,67			22,3	
								24,3
10.25		15,35	14,75					
10,4	13,4	15,3	14,9	7,69	14,5		19,5	24,6
				7,96				25,2
							19,9	24,7
				7,38				23,2
				7,16				23,0
				7,91				24,56
	13,56					8,34		
				10,75			28,1	
				8,02		8,49	20,7	
				7,45	13,95			
				7,29		7,72		
				7,80		8,02		
						7,49		
14,2	17,4	20,2	20,5	10,15				
	13,25							
	13,1							
	11,95							
	13,9	16,25		8,05				
12.0		17,46	17,32		Dc			Ea
10,84		15,9	15,6		26,5	D	E	12,2
				7,9		5,31	5,9	
	13,08	15,5		Dd				B
Cc		Da	Db	26,0	26,4	5,08		5,01
65,0	Ba'	51,8	53,0			5,16	A	4,98
	15,6 9,9						3,55—2,85	5,25—4,7
							2,8—2,6	5,2—4,4

die beiden ersten und die letzte Reihe hat als Gegenfarbe eine für neutrales Ferridacetat (in stark saurer Lösung) sehr gut abgepasste Glascombination (die „neuere"), für die mittlere eine vorzüglich (chromatisch) neutralisirende Lösung von Kupfervitriol in Ammoniak (I m) gedient.

Vor dem 23. Mai 1863 war theils das Auge während der Beobachtung noch unzureichend gegen Blendung geschützt, theils diente eine für die (gelberen) basischen Ferridacetat-lösungen gebildete (röthere) Complementärglascombination, besonders am ersten Tage, den 9. April 1863, theils auch wirkte die gemischte Untersuchung gelberer und rötherer Lösungen mittelst einer und derselben, demnach nicht gleichmässig gut neutralisirenden Gegenfarbe störend.

Die späteren Messungen, zu welchen in der Absicht, die Färbung des Sonnenlichtes an den betreffenden Tagen zu bestimmen, meist nur 2 Lösungen herbeigezogen wurden, sind im Vergleich mit den ersterwähnten 4 Versuchsreihen dadurch im Nachtheil, dass sie neben und zwischen andere chromometrische Arbeiten fielen, welche die Empfindlichkeit des Auges mitunter auf eine harte Probe stellten.

Für das Jahr 1866 kommt überdiess der Uebelstand dazu, dass zu Folge allmählicher Vergilbung eines ursprünglich weissen Papierschirms, der zur Erhellung des Zimmers aus dem directen Sonnenlicht eine ausreichende Menge diffusen Lichtes beschaffen sollte, die Farbenneutralisation bei mehr oder weniger gelber Beleuchtung beurtheilt werden musste. Dieser vergilbte lichtdurchlassende Papierschirm wurde später mit einem weissgekreideten lichtreflectirenden Pappenschirm vertauscht.

Wegen der Unvollständigkeit der als die besten hervorgehobenen Versuchsreihen ist man genöthigt, für die Mittelwerthsberechnung die weniger zuverlässigen Messungen mit zu berücksichtigen. Auf Grund aber der in einigen Lösungen auffallend starken Veränderungen, welche als durch das Alter bedingt anzusehen sind, erscheint es angezeigt, die Mittelwerthsberechnung für mehrere Beobachtungsperioden auszuführen; ich halte die Zahl 3 für die angemessenste.

Zu den in Tabelle IV auf p. 355 vorgelegten Mittel-

Tabelle IV.

Coloräquivalenz der Ferridacetatlösungen im Mittel für 3 verschiedene Beobachtungsperioden.

a) Nach Millimetern.

Vom 9. April 1863 bis 9. Mai 1863.

Aa'	Ac	Ea	Ba'	A	B	Cb	E	D	Dc	Dd	Cc	Ce	Da	C	Db
16,7	7,35	11,8	12,8	3,25	4,85	53,3	5,88	5,23	26,1	26,2	66,6	26,5	53,1	6,65	54,3
Ad	Ae	Af	IIAa	Ca	Ec	IIA	De	Df	Cf	III	Cd				
22,1	7,03	7,18	15,1	25,7	12,8	15,35	26,0	10,5	33,1	7,88	33,5				

Vom 23. Mai 1863 bis 13. Februar 1865.

Ae	Ca	Af	IIAa	Ad	III	IIA	Ec	Cd	Df	Cf	De			
7,03	25,3	7,31	15,3	23,1	7,61	15,33	13,0	33,0	10,6	33,35	27,0			

Vom 11. November 1865 bis 9. September 1868.

Ad	Ae	IIAa	Ca	Af	Df	IIA	III	Ec	Cf	XI	IV	IIIa	VIf	De
20,8	6,82	14,9	25,0	7,38	10,33	15,38	7,71	13,4	33,6	24,4	8,12	14,5	19,6	27,4

b) Nach Atomconstanten.

Vom 9. April 1863 bis 9. Mai 1863.

Aa'	Ac	Ea	Ba'	A	B	Cb	E	D	Dc	Dd	Cc	Ce	Da	C	Db
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XVII	XVIII	XIX	XXI	XXII	XXIV	XXVI	XXVIII
0,022	0,024	0,028	0,038	0,044	0,058	0,0645	0,0723	0,0785	0,0788	0,0791	0,0799	0,0800	0,0801	0,0805	0,0819
Ad	Ae	Af	IIAa	Ca	Ec	IIA	De	Df	Cf	III	Cd				
IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XX	XXIII	XXV	XXVII				
0,0742	0,0756	0,0757	0,0764	0,0773	0,0774	0,0784	0,0785	0,0794	0,0801	0,0805	0,0811				

Vom 23. Mai 1863 bis 13. Februar 1865.

Ae	Ca	Af	IIAa	Ad	III	IIA	Ec	Cd	Df	Cf	De			
0,0756	0,0764	0,0771	0,0774	0,0776	0,0777	0,0783	0,0786	0,0799	0,0802	0,0808	0,0815			

Vom 11. November 1865 bis 9. September 1868.

Ad	Ae	IIAa	Ca	Af	Df	IIA	III	Ec	Cf	XI	IV	IIIa	VIf	De
0,0698	0,0734	0,0754	0,0755	0,0779	0,0780	0,0786	0,0788	0,0810	0,0813	0,0817	0,0820	0,0824	0,0826	0,0827

werthen ist zu bemerken, dass Abtheilung a mit ihren in Millimetern gegebenen chromometrischen Mittelwerthen sich direct an Tabelle III anschliesst, während Abtheilung b die Mittelwerthe in Atomconstanten vorführt, welche aus den Werthen der Abtheilung a durch Multiplication mit den in Atomen Eisenoxyd oder Ferridacetat (1 At. H = 1 Grm.) ausgedrückten Gehalten von 100 C.C. Lösung erhalten worden sind.

Der Uebersichtlichkeit wegen sind die zahlreichen Lösungen der ersten Beobachtungsperiode (9. April bis 9. Mai 1863) räumlich geschieden worden, so dass in der zweiten Zeile die später wieder auftretenden Lösungen vereinigt worden sind, während die aufsteigende Reihenfolge der Atomconstanten in Abtheilung b durch die überschriebenen römischen Ziffern I—XXVIII angezeigt wird.

Wenn die hier statthabende Reihenfolge von der früher (in Fresenius' Zeitschrift) gegebenen in einigen Gliedern abweicht *), so beruht dies auf nachträglichen Correctionen theils für die Gehalte einiger Lösungen, theils für den erst später deutlich erkannten Einfluss der Sonnenfarbe auf die Vergleichbarkeit der Beobachtungen an verschiedenen Tagen.

XLIX.

Chemische Untersuchung des Eozoongesteins von Raspenau in Böhmen.

Von

Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Eine im böhmischen Museum befindliche Eozonnriffpartie von Raspenau in Böhmen zeigt schon bei der oberflächlichen Besichtigung eine grosse Aehnlichkeit mit den von W. Logan beschriebenen Eozoonfelsmassen, in denen nach Logan's Angabe ein serpentinähnliches Mineral mit Lagen von Kalk

---

*) Einige Abweichungen der früheren Mittheilungen von den jetzigen sind auch durch Schreib- oder Druckfehler bedingt.

oder Dolomit in welligen und ungefähr concentrischen Streifen und Bändern oder unregelmässiger fleckenartiger Anordnung wechseln.

Die Eozoonriffpartie von Raspenau scheint das Bruchstück einer grossen Kugel zu sein, in der parallele schwarze, dunkelgraue und graulich weisse Bänder und Streifen concentrischen Lagerstücken entsprechen, zwischen denen grünlichweisse Putzen, Gemenge von grünlichem Silicat und weissem feinkörnigen Kalkstein, die eigentlichen Eozoonpartien darstellend, einzeln oder in Reihen unregelmässig eingelagert erscheinen.

An der Peripherie des Kugelbruchstückes sind dünne, graulich, bräunlich oder grünlichschwarze fast undurchsichtige Schichten überwiegend und durch dunkelgrüne stark durchscheinende Schichten und körnige Calcitschichten getrennt; Eozoonpartien kommen zwischen denselben spärlich vor.

Nach Innen werden die Schichten breiter, zwischen denselben tritt an mehreren Stellen grobkörniger, fast reiner weisser Calcit auf, und die centrale Partie ist von feinkörnigem, grauweissen Dolomit und den Eozoonpartien eingenommen und wird nur von sehr dünnen, fast parallelen, schwarzen, undurchsichtigen Adern durchzogen.

Die Bildung des Eozoon scheint von dem graulich weissen, feinkörnigen, durchschimmernden Dolomit aus hervorgegangen zu sein. Denn derselbe kommt in dem Eozoonriffe in der Mitte und in den einzelnen Eozoonriffpartien überall in der Mitte oder an der Peripherie derselben vor und zeigt unter dem Mikroskope betrachtet keine organische Structur. Wahrscheinlich des ältesten Ursprunges von den in dem Eozoonriffe vorkommenden Mineralien diente derselbe als Anheftepunkt dem anwachsenden Eozoon und dessen Bruchstücke mögen nach dem Absterben einzelner Eozoonpartien von den neubildenden umhüllt worden sein.

Der in Rede stehende Dolomit braust mit Essigsäure nicht auf und seine quantitative Zusammensetzung ergab:

Kohlensaure Kalkerde . . .	53,815 p.C.
Kohlensaure Magnesia . . .	40,420 „
Eisenoxyd	4,291 „
Rückstand	1,261 „
Wasser	0,083 „
	99,870 p.C.

Von Phosphorsäure nur Spuren nachgewiesen.

In den meist ovalen Eozoonpartien ist die Schale und die die Sarkode vertretende Substanz (Abguss der weichen Theile des Eozoons) zu unterscheiden. Die Eozoonschale besteht aus einem ziemlich reinen, sehr feinkörnigem Calcit, dessen Analyse ergab:

Kohlensaure Kalkerde . . .	97,711 p.C.
Kohlensaures Eisenoxydul . .	1,660 „
Kohlensaure Magnesia . . .	Spur „
Thonerde	0,629 „
	100,000 p.C.

Von Phosphorsäure nur Spuren vorhanden.

Der Abguss der weichen Theile des Eozoon, durch Infiltration aus wässerigen Lösungen während des Wachsthums oder kurz nach dem Absterben des Eozoon gebildet, besteht aus einem feinkörnigen, graulich weissen, wenig durchscheinenden Silicat, das folgende Zusammensetzung hat:

		Sauerstoff
Wasser	10,991 p.C.	9,78
Kieselsäure . . .	53,388 „	27,73
Thonerde	10,521 „	4,98
Magnesia	11,127 „	7,462
Eisenoxydul . . .	10,091 „	
Kalkerde	1,048 „	
Kali	1,373 „	
Natron	2,094 „	
	100,633 p.C.	

Aus dem Sauerstoffverhältniss der Bestandtheile liesse sich die Formel ableiten:

$$Al_2O_3 . 3SiO_2 + 4(RO . SiO_2) + 5HO.$$

Dieselbe erfordert:

Wasser	10,7
Kieselsäure	51,45
Thonerde	12,24

Der in der Analyse sich ergebende Mehrgehalt an 1,93 Kieselsäure und die Differenz von 1,72 Thonerde dürfte entweder einer beginnenden Umwandlung des Silicats oder einer beginnenden Zersetzung beim Auszuge der Kalkspaththeile mit verdünnter Salzsäure zuzuschreiben sein.

Das Verhältniss beider Mineralien, des die Schaale bildenden Calcit und des die Sarkode vertretenden Silicats ist: 0,5255 (Calcit) : 0,2805 (Silicat).

Die graulich, bräunlich oder grünlich schwarze matte oder schwach fettglänzende und fast undurchsichtige Substanz, welche in der Centralzone des Eozoonriffes spärliche, fast parallele Adern bildet, die ovalen Eozoonpartien umgiebt und zuweilen mehrfach durchsetzt, bildet in der Peripherialzone parallele und mehrere Linien dicke Streifen und Bänder, welche den Eozoonriff in mehreren Lagen umhüllen. Diese Substanz ist ein wasserhaltiges Eisenoxydul-Thonerdesilicat von spec. Gew. = 2,687 (mit 0,56 Grm. bestimmt).

Die quantitative Analyse desselben ergab:

		Sauerstoffverhältniss
Wasser	7,092 p.C.	6,304
Kieselsäure . . .	36,425 „	18,922
Thonerde	32,944 „	15,382
Eisenoxydul . . .	20,140 „	5,008
Kalkerde	0,678 „	
Kali	2,721 *) „	
	100,000 p.C.	

Aus dem Sauerstoffverhältniss ergiebt sich die Formel:

$$RO . SiO_2 + Al_2O_3 . SiO_2 + HO;$$

denn diese erfordert:

		Differenz
Wasser	5,6	— 1,4
Kieselsäure . . .	38,356	+ 1,9
Thonerde	32,004	— 0,9
Eisenoxydul . . .	21,543	+ 1,4

Der Analyse und den physikalischen Eigenschaften gemäss steht dieses Mineral nahe einigen wasserhaltigen Amphoterolithen (Fahlunit, Gigantolith, Praseolith, welche als Umwandlungsproducte des Cordierits angesehen werden und namentlich dem Iberit von Montoval bei Toledo).

*) Aus dem Verlust bestimmt, enthält auch etwas Natron.

Dieses Mineral wird überall begleitet von einer mehr oder weniger lichtgrünen stark durchscheinenden Substanz, die mit ersterem vielfach wechsellagert und ein spec. Gew. von 2,56 (bestimmt mit 3,96 Grm.) hat. Dieselbe ist schwach glasglänzend, hat einen grünlich weissen Strich. Sie besteht wesentlich aus wasserhaltiger kieselsaurer Magnesia.

Die Analyse ergab:

		Sauerstoffverhältniss
Wasser	11,865 p.C.	10,540
Kieselsäure . . .	52,677 „	27,349
Thonerde	1,260 „	0,748
Magnesia	30,414 „	13,385
Eisenoxydul . . .	1,011 „	
Kali	1,900 „	
Natron	0,223 „	
	99,690 p.C.	

Aus dem Sauerstoffverhältniss lässt sich die Formel aufstellen: $9(RO.SiO_2) + 7HO$, welche der verdreifachten Formel des Pikrophyll ($3[3(MgO.SiO_2) + 21HO]$) weniger einem Aequivalent Wasser entspricht, aber auch der Formel des Pikrosmin sehr nahe steht, sich blos im Wassergehalt unterscheidend. Mit Rücksicht auf die physikalischen Kennzeichen wäre dieses Magnesiasilicat als ein mehr wasserhaltender Pikrosmin zu bestimmen. Dieses pikrosminähnliche Mineral ist von einem thonerdehaltigen Magnesit innig durchdrungen, der sich aus ersterem durch Einfluss kohlensäurehaltigen Wassers unter Abscheidung und Entfernung von Kieselsäure gebildet zu haben scheint.

Der Magnesit enthält:

Kohlensaure Magnesia . . .	84,651 p.C.
Kohlensaure Kalkerde . . .	5,581 „
Thonerde	8,767 „
Kohlensaures Eisenoxydul . .	1,001 „
	100,000 p.C.

Sowohl das pikrosminähnliche Mineral als das Thonerde-Eisenoxydulsilicat dürften aus der Substanz des die Sarkode vertretenden grünlichweissen Thonerde-Eisenoxydul-Magnesiasilicats ihren Ursprung genommen haben, indem durch partielle Zersetzung des letzteren sich einerseits Thon-

erde-Eisenoxydulsilicat, andererseits Magnesiasilicat getrennt ausgeschieden hatten.

Als ein Bildungsproduct neuesten Ursprungs in der Reihe der den Eozoonriff bildenden Mineralien tritt an verschiedenen Stellen grosskrystallinischer rein weisser Calcit von folgender Zusammensetzung auf:

Kohlensaure Kalkerde . . .	95,976 p.C.
Eisenoxyd, Thonerde	1,350 „
Rückstand	2,493 „
Wasser	0,141 „
	99,960 p.C.

Seine innige Beziehung zu dem die Schaale bildenden feinkörnigen Calcit gestattet die Schlussfolgerung, dass er aus letzterem durch blosse Umkrystallisation entstanden sei.

Die Eozoonriffe werden von einem mächtigen graulichweissen und schwarzgeränderten Kalkstein überlagert, der aus

Kohlensaurer Kalkerde . . .	93,093 p.C.
Kohlensaurer Magnesia . . .	4,708 „
In Säuren unlöslicher Rückstand	2,332 „

besteht und in den schwarzen Partien 1,1 p.C. Kohlenstoff enthält. Dieser Kohlenstoffgehalt ist offenbar Nachweiss organischer Reste.

L.

Dolomitischer Kalkstein von Cheynov bei Tábor in Böhmen.

Von

Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Zu den häufigen Lagern von körnigem Kalk in den krystallinischen Schichten der Schiefer des südlichen Böhmens gehört auch die Ablagerung von Cheynov im Gneiss. Der grossblättrig krystallinische Calcit liegt in den höchsten Stellen und übergeht kaum merklich mit zunehmender Tiefe in ein dichtes, ganz feinkörniges Gestein. Es wurden nun die folgenden Proben des Kalksteins untersucht: I und II aus den obersten, III und IV aus den untern Lagen, Probe IV von den tiefsten Schichten entnommen.

Es enthielten 100 Gewichtstheile

	I.	II.	III.	IV.
Kohlensaure Kalkerde . . .	98,001	98,418	60,861	57,809
Kohlensaure Magnesia . . .	0,101	0,006	30,511	39,186
Eisenoxydul	—	0,346	1,591	0,628
Eisenoxyd	0,132	—	1,192	—
Thonerde	0,263	—		—
Rückstand	1,503 *)	1,167	5,845	2,377
	100,000	100,000	100,000	100,000

Kalkstein III und IV brauste mit Essigsäure übergossen nicht; hingegen brausten die Proben I und II mit Essigsäure auf und lösten sich in derselben zum grössten Theil.

	I.	II.	III.	IV.
Spec. Gew.	2,711	2,720	2,853	2,861

Mit verdünnter Salzsäure liess sich aus dem Kalkstein No. III und IV die kohlensaure Kalkerde fast vollkommen entfernen.

Dieses Vorkommen von Dolomit in Gneiss hat wohl an und für sich keine besondere Wichtigkeit, denn solche Lager finden sich an vielen Orten, so bei Freiberg, Tüberg (Schweden). Weit wichtiger und allerdings beachtenswerth ist der in diesem Falle erwiesene Uebergang von fast reinem Calcit in Dolomit, und zwar derart, dass der erstere in den obersten, der letztere in den untersten Schichten sich befindet. Wir haben es hier offenbar mit einem aus einer Umwandlung von Kalkstein hervorgegangenen Dolomit, und nicht etwa mit einem direct gebildeten Dolomit zu thun.

Fragt man nun nach der Art des Umwandlungsprocesses des Calcits in Dolomit in diesem Falle, so erscheint die Erklärung nicht so leicht. Sehen wir von der Zuhilfenahme von Magnesiadämpfen (v. Buch), hohem Druck und siedendem Meerwasser, als Hypothesen, die so ziemlich als unhaltbar nachgewiesen, ab, so bleibt uns nur übrig, eine Zersetzung mittelst durchsickerndem Wasser, das doppelt kohlensaure Magnesia in Lösung enthielt, als Ursache der Dolomitisation anzunehmen, und zwar musste das Wasser von der Seite oder von unten eingedrungen sein; die obwaltenden Terrainver-

*) Aus dem Verlust bestimmt.

hältnisse würden dies gestatten. Das Einsickern des Wassers von oben kann deshalb nicht stattgefunden haben, weil sonst die obersten Partien der Kalkablagerung in Dolomit verwandelt sein müssten. Der Annahme einer Umbildung von Calcit in Dolomit mittelst schwefelsaurer Magnesia, widersprechen bekanntlich manche Thatsachen, auch müsste sich Gyps vorfinden. Wäre endlich Auslaugung durch kohlensäurehaltiges Wasser von kohlensaurem Kalk, aus einem magnesiahaltigen Kalkgestein vor sich gegangen, so müsste der in Rede stehende Dolomit cavernös sein, was nicht der Fall ist. —

LI.

Ueber die Zusammensetzung des Hauyn.

Von

Prof. A. Kenngott.

Nachdem durch Whitney's Analyse des Albanischen Hauyn (Pogg. Ann. **70**, 431) die Formel dieses Minerals als ermittelt angesehen werden konnte, wurde dasselbe wiederholt von G. vom Rath analysirt und es veranlasste mich namentlich die eine dieser Analysen (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1866, 547), nochmals die vorhandenen Analysen zu berechnen, um zu einer Gewissheit über dieses Mineral zu gelangen.

Whitney hatte nämlich darin gefunden: 32,44 Kieselsäure, 27,75 Thonerde, 14,24 Natron, 2,40 Kali, 9,96 Kalkerde, 12,98 Schwefelsäure, Spuren von Chlor und Schwefel, zusammen 99,77. Wenn man hieraus die Aequivalente berechnet, so erhält man 54,07 SiO_2, 26,24 Al_2O_3, 22,97 Na_2O, 2,55 K_2O, 17,79 CaO und 16,22 SO_3 oder wenn man diese auf $2SiO_2$ umrechnet, so erhält man $2SiO_2$, 0,997 Al_2O_3, 0,944 Na_2O (mit Einschluss des Kali) 0,658 CaO und 0,600 SO_3. Hieraus konnte man, wie er es that, die Zahlen $2(CaO.SO_3)$, $3Na_2O$, $3Al_2O_3$ und $6SiO_2$ entnehmen, woraus sich die Formel $3\left(\begin{matrix}Na_2\\Al_2\end{matrix}\right\}O_4.2SiO_2\Big) + 2(CaO.SO_3)$ ergiebt. Die sehr geringe

Abweichung von den Zahlen der Formel liess dieselbe als annehmbar erscheinen und wenn man nach ihr die Zusammensetzung berechnet, eine entsprechende Menge Kali als Stellvertreter des Natron einfügend, so erhält man in 100 Theilen: 31,67 Kieselsäure, 27,19 Thonerde, 14,72 Natron, 2,48 Kali, 9,86 Kalkerde, 14,08 Schwefelsäure.

Es würde sich nun fragen, ob jene Formel als allgemeine des Hauyn angesehen werden kann, ob ein Wechsel in den Mengen des Silicats und des Sulfats auch andere Zahlen als 3 und 2 anzunehmen gestatte und ob das Silicat nur Natron mit stellvertretendem Kali, das Sulfat nur Kalkerde enthalte, oder diese als Stellvertreter im Silicat vorkomme.

Was die letztere Frage betrifft, so wurden wohl früher Natron und Kalkerde als Stellvertreter betrachtet, als man beide mit RO bezeichnete, wodurch die Aufstellung von Formeln sehr erleichtert wurde, bei den gegenwärtigen Ansichten aber über diese Basen muss man sie getrennt halten, es wenigstens versuchen, die Formeln mit den gegenwärtigen Ansichten zu vereinbaren. Was die relativen Mengen dagegen des Sulfats und des Silicats betrifft, so wäre es wohl von vornherein zulässig, die Zahlen 2 und 3 nicht als constant anzunehmen, wie auch C. Rammelsberg (dessen Handbuch der Mineralchemie 707) dieses Verhältniss zu beurtheilen schien. Leider stehen nur wenige Analysen zu Gebote, über die Formel zu entscheiden, und da überdiess der Hauyn nicht gerade das geeignetste Material zu entscheidenden Analysen liefert, so können die Berechnungen nur zu wahrscheinlichem Resultate führen, dessenungeachtet aber hielt ich es für erspriesslich, solche aufzunehmen.

Zur Vergleichung lag wohl zunächst eine Analyse von Gmelin des Albaner Hauyn vor, doch konnte dieselbe nicht benutzt werden, weil sie zu sehr abweichende Verhältnisse ergab, welche auch C. Rammelsberg veranlassten, sie gänzlich auszuschliessen. Worin der Grund dieser Verschiedenheit liegt, lässt sich nicht beurtheilen, wesshalb sie unberücksichtigt bleiben musste, die einfache Angabe derselben genügt, dieses Verfahren zu rechtfertigen. L. Gmelin fand: 12,39 Schwefelsäure, 35,48 Kieselsäure, 18,87 Thonerde, 1,16 Eisen-

oxyd, 12,00 Kalkerde, 15,45 Kali, 3,45 Schwefel und Wasser, zusammen 100.

In neuerer Zeit aber analysirte G. vom Rath das *Berzelin* genannte Mineral von Albano und fand darin 32,70 Kieselsäure, 12,15 Schwefelsäure, 0,66 Chlor, 0,43 Natrium (durch Berechnung wegen des Chlorgehalts), 28,17 Thonerde, 10,85 Kalkerde, 4,64 Kali, 11,13 Natron, 0,48 Glühverlust, zusammen 101,21. Er berechnete daraus $4SiO_2$, $1SO_2$, $2Al_2O_3$, $^4/_3CaO$, $^4/_3NaO$, $^1/_3KO$, in Procenten 34,19 Kieselsäure, 11,10 Schwefelsäure, 28,51 Thonerde, 10,37 Kalkerde, 4,35 Kali, 11,48 Natron.

Berechnet man aus der Analyse die Aequivalente, so erhält man 54,50 SiO_2, 27,35 Al_2O_3, 17,95 Na_2O, 4,94 K_2O, 19,37 CaO, 15,19 SO_3, 1,86 Cl, 1,87 Na, 2,66 H_2O (wenn der Glühverlust als Wasser angenommen würde). Da nun Whitney's Analyse auf die Formel $3\left(\begin{matrix}Na_2\\Al_2\end{matrix}\right\}O_4 . 2SiO_2\Big) + 2(CaO . SO_3)$ führte, so ist es zunächst gestattet, in der Voraussetzung, dass CaO nicht als Stellvertreter der Alkalien im Silicat, wie früher, angenommen wird, den Alkaligehalt mit der Schwefelsäure zu vergleichen, d. h. die aus Whitney's Analyse entnommene Formel auf die Analyse anzuwenden. Setzt man daher Na_2O und K_2O zusammen $= 3$, so erhält man aus obigen Aequivalenten 7,143 SiO_2, 3,585 Al_2O_3, $3Na_2O$ (mit K_2O), 2,539 CaO, 1,991 SO_3, 0,244 Cl, 0,245 Na, 0,350 H_2O. Hieraus ergiebt sich nun, dass auf $3Na_2O$ $2SO_3$ kommen und nach Abzug von $6SiO_2$, $3Al_2O_3$, $3Na_2O$, 1,991 CaO, 1,991 SO_3, dann 1,143 SiO_2, 0,585 Al_3O_3, 0,548 CaO, 0,244 Cl, 0,245 Na, 0,350 H_2O übrig bleiben. Kalkerde, Thonerde und Kieselsäure stehen nun nahe in dem Verhältniss, dass auf $2SiO_2$ $1Al_2O_3$, 1CaO hervorgeht (nach der Berechnung auf $2SiO_2$, 1,025 Al_2O_3, 0,959 CaO, 0,427 Cl, 0,429 Na, 0,612 H_2O). Das hieraus sich ergebende Kalkthonerde-Silicat entspricht der Formel des Anorthit und ich theilte das aus meiner Berechnung hervorgehende Resultat Herrn G. vom Rath mit. Er war so freundlich, mir mitzutheilen, dass im Albaner Gebirge kein Anorthit vorkomme und dass es ihm nicht gerechtfertigt erscheine, einer Berechnung resp. Formel zu lieb eine so reich-

liche Beimengung anzunehmen. Hiermit scheint mir aber die Frage nicht erledigt, wie man das Kalkthonerde-Silicat zu deuten habe, welches die Berechnung ergiebt. Wollte man dasselbe in den Hauyn aufnehmen, so müsste man CaO als Stellvertreter von Na_2O einführen und thut man dies, so ergiebt sich abweichend von der Formel nach Whitney's Analyse hier 1 Aeq. Kalkerdesulfat auf 2 Aeq. Silicat, wie G. vom Rath die Formel berechnete.

Vergleicht man nun mit dem Albaner Hauyn den vom Laacher See, von welchem drei Analysen vorliegen, so können wir zunächst die desselben in Betracht ziehen, welche G. vom Rath (Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1864, 84) lieferte. Dieselbe ergab: 33,11 Kieselsäure, 12,54 Schwefelsäure, 0,33 Chlor, 27,35 Thonerde, 1,05 Eisenoxyd, 11,70 Kalkerde, 0,22 Magnesia, 1,12 Kali, 15,39 Natron, 0,20 Wasser, zusammen 103,31. Hier ist vorauszusehen, dass bei dem Ueberschuss von 3 p.C. die Berechnung auf Schwierigkeiten stossen muss, weil man nicht weiss, auf welche Theile besonders dieser Ueberschuss zu beziehen ist.

Die Berechnung der Aequivalente ergiebt: 55,18 SiO_2, 26,55 Al_2O_3, 0,66 Fe_2O_4, 24,82 Na_2O, 1,19 K_2O, 20,89 CaO, 0,55 MgO, 15,68 SO_3, 0,93 Cl, 1,11 H_2O. Da auch hier erheblich mehr Basis RO vorhanden ist, als die Schwefelsäure erfordert, so könnte man wie bei den vorigen Analysen verfahren, nach den Alkalien die Berechnung einleiten und $3Na_2O$ mit Einschluss von K_2O einsetzen. Dadurch erhalten wir: 6,365 SiO_2, 3,062 Al_2O_3, 0,076 Fe_2O_2, $3Na_2O$ (mit K_2O), 2,409 CaO, 0,063 MgO, 1,809 SO_3, 0,107 Cl, 0,128 H_2O. Hieraus würde sich annähernd die aus Whitney's Analyse abgeleitete Formel ableiten lassen. Wollte man dagegen, wie G. vom Rath, das Silicat gegenüber dem Sulfat rechnen, so würde man 1 Aeq. Sulfat auf 2 Silicat erhalten und es bliebe noch etwas Kalkerde übrig, wenn auch eine kleine Menge derselben als Stellvertreter der Alkalien eingerechnet würde. Man erhält nämlich dann auf $4SiO_2$ 1,925, Al_2O_3 0,048, Fe_2O_3 1,885 Na_2O (mit K_2O) 1,554 CaO, 1,137 SO_3, 0,067 Cl, 0,080 H_2O.

Auch Whitney (Pogg. Ann. 70, 431) analysirte Hauyn

von Niedermendig unweit des Laacher See's und fand 34,36 Kieselsäure, 28,29 Thonerde, 0,15 Eisenoxyd, 18,92 Natron, 7,36 Kalkerde, 12,07 Schwefelsäure, Spur Chlor, zusammen 101,15. Die daraus berechneten Aequivalente 57,27 SiO_2, 27,47 Al_2O_2, 0,09 Fe_2O_3, 30,52 Na_2O, 13,14 CaO, 15,09 SO_3 oder $2SiO_2$, 0,962 Al_2O_3 (mit Fe_2O_3), 1,066 Na_2O, 0,459 CaO, 0,527 SO_3 führen auf 2 Aeq. Natronthonerde-Silicat gegen 1 Aeq. Sulfat, worin neben CaO ein wenig Na_2O einzurechnen wäre.

Eine dritte Analyse ist die von Varrentrapp (Pogg. Ann. **49**, 515), welche 0,58 Chlor, 35,01 Kieselsäure, 27,41 Thonerde, 0,24 Eisenoxyd, 9,12 Natron, 12,55 Kalkerde, 12,60 Schwefelsäure, 0,24 Schwefel, 0,62 Wasser, zusammen 98,37 ergab. Die daraus berechneten Aequivalente sind 58,35 SiO_2, 26,61 Al_2O_3, 0,15 Fe_2O_3, 14,71 Na_2O, 22,41 CaO, 15,75 SO_3, 1,63 Cl, 0,75 S, 3,44 H_2O, oder auf $2SiO_2$ berechnet 0,917 Al_2O_3 mit Fe_2O_3, 0,504 Na_2O, 0,768 CaO, 0,540 SO_3, 0,056 Cl, 0,026 S, 0,119 H_2O. Hieraus würde sich 1 Aeq. $CaO.SO_3$ auf 2 Aeq. Natronthonerde-Silicat ergeben, worin aber CaO als Stellvertreter für Na_2O in Rechnung käme, immerhin aber die Menge von CaO nicht ausreicht, um das Silicat herzustellen.

Schliesslich ist noch eine Analyse blauen Hauyns vom Vesuv anzuführen, welche C. Rammelsberg (dessen Handb. d. Mineralchemie 706) ausführte. Dieselbe ergab: 34,06 Kieselsäure, 27, 64 Thonerde, 11,79 Natron, 4,96 Kali, 10,60 Kalkerde, 11,25 Schwefelsäure, Spur von Cl und Fe_2O_3, zusammen 100,30. Da die Berechnung derselben 56,77 SiO_2, 26,84 Al_2O_3, 19,02 Na_2O, 5,28 K_2O, 18,93 CaO, 14,06 SO_3 oder $2SiO_2$, 0,946 Al_2O_3, 0,856 Na_2O mit K_2O, 0,667 CaO, 0,495 SO_3 ergiebt, so könnte man auch auf 1 $CaO.SO_3$ 2 Aeq. des Natronthonerde-Silicats entnehmen, worin gleichfalls etwas CaO als Stellvertreter des Natron anzunehmen ist. Wollte man dagegen, wie bei den beiden von G. vom Rath, das Alkali-Thonerde-Silicat ohne Kalkerde herausheben und auf $3Na_2O$ berechnen, so erhielte man $3Na_2O$, 3,314 Al_2O_3, 7,001 SiO_2, 2,337 CaO, 1,736 SO_3, Zahlen, welche wohl annäherungsweise 3 Natronthonerde-Silicat auf 2 Kalksulfat ergeben und

als Rest CaO, Al_2O_3 und SiO_2 hinterlassen, jedoch nicht in dem oben erhaltenen Verhältniss.

Aus Allem geht hervor, dass der Hauyn noch weiterer Untersuchungen bedarf, weil die durchgeführten Berechnungen kein bestimmtes Verhältniss ergeben. Die im Eingange gestellten Fragen, ob, wie Whitney's Analyse des Albaner Hauyn die Formel $3\left(\begin{matrix}Na_2\\Al_2\end{matrix}\right\}O_4 . 2SiO_2\Big) + 2(CaO . SO_3)$ ergab, diese allen Hauynen zukömmt, ob vielleicht diese beiden Glieder in den Mengen wechseln und ob Kalkerde als Stellvertreter im Silicat für Na_2O eintreten könne, liessen keine bestimmte Beantwortung durch die Berechnung hervorgehen. Trotzdem nun diese Berechnungen und ihre Erörterungen schon zu lang ausgedehnt erscheinen möchten, kann ich nicht umhin, diese Erörterung fortzusetzen, um, wie ich hoffe, auf eine Anschauung hinzuweisen, welche die scheinbaren Widersprüche in ein günstigeres Licht stellt. Denn wenn es auch nicht unangemessen erscheint, einen Wechsel der beiden Glieder anzunehmen, so wäre durch die einfache Vertretung des Natron durch Kalkerde im Silicat ein Widerspruch gegen die bestehende Ansicht über diese Basen.

Stellt man nämlich die Aequivalente der verschiedenen Resultate zur Uebersicht zusammen, bei allen auf $2SiO_2$ berechnet, so sind sie folgende: 1) aus Whitney's Analyse des Albaner Hauyn, 2) aus G. vom Rath's Analyse des Berzelin genannten Albaner Hauyn, 3) aus G. vom Rath's Analyse des Laacher Hauyn, 4) aus Whitney's Analyse desselben, 5) aus Varrentrapp's Analyse desselben, 6) aus Rammelsberg's Analyse des vesuvischen Hauyn:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	
2	2	2	2	2	2	SiO_2
0,997	1,004	0,986	0,962	0,917	0,946	Al_2O_3 mit Fe_2O_3
0,944	0,840	0,943	1,066	0,504	0,856	Na_2O mit K_2O
0,658	0,711	0,777	0,459	0,768	0,667	CaO mit MgO
0,600	0,557	0,568	0,527	0,540	0,495	SO_3
—	0,069	0,034	—	0,056	—	Cl
—	0,069	—	—	—	—	Na
—	—	—	—	0,026	—	S
—	0,098	0,040	—	0,119	—	H_2O.

Hierbei muss es auffallen, dass bis auf 4) in allen weniger SO_3 vorkommt als CaO, dass in allen ausser 4) weniger Natron als $1Na_2O$ vorkommt und dass in allen doch der Thonerde-Gehalt ohne Künstelei als $1Al_2O_3$ gegen $2SiO_2$ sich ergiebt, bei 5) am wenigsten, aber dabei zeigt diese Analyse auch sonst noch grössere Differenzen.

Mit dem Hauyn durch diese Berechnungen beschäftigt, glaubte ich, dass vielleicht geringe Veränderungen in der Substanz der Hauyne eingetreten sein könnten, um die Differenzen der Resultate zu erklären und ich versuchte, wie der Hauyn durch Wasser beeinflusst würde. Hier zeigte mir nun wiederholte Prüfung, dass, wenn man Hauynpulver mit wenigen Tropfen destillirten Wassers auf einer Glasplatte stehen lässt, unfehlbar eine Veränderung eintritt, wodurch sich zahlreiche, kleine, lange, breite Kryställchen bilden, welche an den Rändern des verdunsteten Wassers radiale, blätterig-strahlige Gruppen bilden. Dieselben sind schon unter einer starken Lupe sichtbar, sehr deutlich unter dem Mikroskop bei geringer Vergrösserung und sind optisch untersucht doppelbrechend, der Gestalt nach nicht Gyps. Wenn nun das Wasser in kurzer Zeit eine Veränderung hervorruft und ich das Resultat, die gebildeten Krystalle nicht prüfen konnte, so suchte ich mir diese Krystalle dadurch zu erklären, dass die mit der Kalkerde verbundene Schwefelsäure auf das Natron des Silicats einwirke und sich schwefelsaures Natron bilde. Geschieht dies an dem Hauyn in der Gebirgsart oder in einer Probe feingepulverten Hauyns auf der Glasplatte oder in grösserer Menge bei einer zur Untersuchung zu verwendenden Probe, so wird der Hauyn weniger Schwefelsäure und Natron enthalten als er ursprünglich enthielt und der Kalkerdegehalt wird höher erscheinen, während Kieselsäure und Thonerde ihr ursprüngliches Verhältniss zeigen. Wendet man diese Erklärung auf obige Aequivalente an (die Analyse 4 ausgeschlossen) und addirt soviel Na_2O, als zu $1Na_2O$ fehlt, hinzu und ebensoviel Schwefelsäure zur gefundenen Schwefelsäure, so würde man das ursprüngliche Verhältniss wieder herstellen und man erhält so aus obigen 5 Analysen folgende Zahlen, wobei ich der Kürze wegen die kleinen Mengen von Chlor u. s. f. weglasse:

1.	2.	3.	5.	6.	
2	2	2	2	2	SiO_2
0,997	1,004	0,986	0,917	0,946	Al_2O_3
1	1	1	1	1	Na_2O
0,658	0,711	0,777	0,768	0,667	CaO
0,656	0,717	0,625	1,036	0,639	SO_3.

Hiernach erhalten wir nun in vier Analysen, welche wir sicher auch als die besten ansehen können, auf $2SiO_2$ $1Al_2O_3$ $1Na_2O$ $^2/_3CaO$ $^2/_3SO_3$. Die Analyse 5 schien schon früher auf weniger gutes Material hinzuweisen und Analyse 3, die hier nicht den Kalkerdegehalt so gut wie 1, 2 und 6 mit der Schwefelsäure übereinstimmend zeigt, hatte einen Ueberschuss von 3 p.C. aufzuweisen, der gewiss nicht ohne Einfluss auf die Berechnung sein kann.

Jedenfalls erscheint mir die Einwirkung von Wasser auf den Hauyn, die Bildung von schwefelsaurem Natron dabei, wie ich annehmen zu können glaube, welche gewiss bei grösseren Proben qualitativ und quantitativ sich ermitteln lässt, da die unter dem Mikroskop sichtbare Menge von Krystallen nicht gering ist, geeignet, die bestehenden Differenzen der analytischen Resultate aufzuklären und die Annahme gerechtfertigt, dass der Hauyn ursprünglich nach der Formel $3\left(\begin{matrix}Na_2\\Al_2\end{matrix}\right\}O_4 . 2SiO_2\Big) + 2(CaO . SO_3)$ zusammengesetzt ist und die Kalkerde nicht als Stellvertreter im Silicat auftritt. Allerdings muss diese Erklärung der Differenzen der analytischen Resultate noch als hypothetisch angesehen werden, sie wird aber durch die Beobachtung unterstützt, dass der Hauyn durch Wasser angegriffen wird und führt zu einer festen Formel, ohne die Vertretung des Natrons durch Kalkerde nothwendig zu machen. Die durch diese Erklärung beanspruchte Veränderung der Hauyne ist jedenfalls nur eine geringe, welche von aussen beginnt und sie ist nicht allein nicht unwahrscheinlich, sondern auch sichtbar. So zeigen die weissen Albaner Hauyne eine weisse, undurchsichtige Rinde und häufig Hauyn-Krystalle in Dünnschliffen sie führender Gesteine eine dunkle Umrandung.

LII.

Ueber basische Zink- und Kupfersalze.

Von

Franz Reindel.

Wenn man eine kochende Lösung von überschüssigem Zinkvitriol mit Alkalien oder Carbonaten behandelt, so bilden sich Niederschläge, welche sowohl wegen ihrer Zusammensetzung als auch wegen ihres merkwürdigen Verhaltens die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen. Die basischen Salze bieten im Bereiche der unorganischen Chemie ein noch sehr mangelhaft untersuchtes Feld dar, und gerade durch die ungenügende Kenntniss hat man sich daran gewöhnt, Reactionen, welche nie stattfinden, als in Wirklichkeit vor sich gehend anzunehmen. Wir sehen z. B. immer noch angeblich reines CuO,CO_2 dadurch darstellen, dass 1 Aeq. CuO,SO_3 mit 1 Aeq. NaO,CO_2 zerlegt wird. Ich habe das so erhaltene Gemenge von basischem Kupfersulfat und Kupfercarbonat einen Monat lang mit einer concentrirten Sodalösnng kalt digerirt und nach dem sorgfältigsten Auswaschen *kein schwefelsäurefreies Product* erzielt.

Das basische Zinksulfat, welches durch Kochen von überschüssiger Zinkvitriollösung mit Ammoniak erhalten wird, bildet ein feines weisses Pulver, welches durch Waschen mit Wasser zwar äusserst langsam, aber doch stetig zersetzt wird. Das Waschwasser reagirt s a u e r, enthält Schwefelsäure und Zinkoxyd, so dass daraus mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Zinkvitriol geschlossen werden kann. Um die Zusammensetzung des ursprünglich gebildeten Niederschlags annähernd zu bestimmen, wurde derselbe zunächst mit kaltem Wasser so lange behandelt, bis Barytsalze nur spurweise die Schwefelsäure anzeigten, und dann an der Luft getrocknet. *)

Bei 110° getrocknet verloren:

0,6346 Substanz 0,094 = 14,81 p.C. Wasser,
0,5160 Substanz 0,0765 = 14,82 p.C. Wasser.

*) Ueber Schwefelsäure verloren 0,849 im Laufe von 100 Stunden: 0,0855 = 10,07 p.C.

Nach weiterem 14tägigen Liegen an der Luft ergaben:

0,5990 Substanz 0,0885 = 14,77 p.C. Wasser } im Mittel
0,8855 Substanz 0,1315 = 14,84 p.C. Wasser } 14,81.

Bei 200° getrocknet verloren:

1,1445 Substanz 0,1905 = 16,64 p.C. Wasser } im Mittel
0,8130 Substanz 0,1350 = 16,60 p.C. Wasser } 16,62.

Bis 260° erhitzt resultirten:

1,1445 Substanz 0,2725 = 23,79 p.C. Wasser } im Mittel
0,8130 Substanz 0,1930 = 23,74 p.C. Wasser } 23,77.

Der bei 260° getrocknete Körper entwickelte beim Glühen noch Wasser, und zwar solches von stark saurer Reaction; diese zurückgehaltene Wassermenge konnte auf keine andere Weise als durch die Differenz nach vorausgegangener Bestimmung der Schwefelsäure und des Zinkoxyds gefunden werden.

Es wurde erhalten aus:

1,0245 basischem Salz 0,4219 BaO,SO_3 = 0,1461 SO_3, entsprechend 14,27 p.C. SO_3,

0,927 basischem Salz 0,3900 BaO,SO_3 = 0,1340 SO_3, entsprechend 14,43 p.C. SO_3,

also im Mittel 14,35.

Die Zinkoxydbestimmungen, ausgeführt dadurch, dass das Sulfat in Salzsäure gelöst, und dann mit kohlensaurem Natron gefällt wurde, lieferten durchaus keine befriedigenden Resultate. Es ergaben sich selbst dann, wenn 4—6 Stunden mit überschüssiger Soda gekocht wurde, Unterschiede von 1—2 p.C. Die Methode, welche ich behufs Erzielung exacter Ergebnisse wählte, stützt sich auf den Umstand, dass chemisch reines Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst, nach dem Abdampfen und Erhitzen bis 240° *genau das doppelte* Gewicht von ZnO,SO_3 ergiebt. Es wurde daher die basische Verbindung in einer Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bei gelinder Wärme eingedampft, bei 240° getrocknet und nach dem Verschwinden aller sauren Dämpfe möglichst schnell gewogen. Ich erhielt mit:

0,6145 basischem Sulfat: 0,7375 ZnO,SO_3 = 0,36875 ZnO = 60,00 p.C.

0,4583 basischem Sulfat : 0,5505 ZnO,SO_3 = 0,27525 ZnO = 60,08 p.C.

0,3910 basischem Sulfat : 0,4695 ZnO,SO_3 = 0,23475 ZnO = 60,04 p.C.

Die ganze Zusammensetzung des basischen Salzes entziffert sich demnach in folgender Weise:

$$\begin{array}{lll} ZnO & 60,04 & \\ SO_3 & 14,35 & \\ HO & 25,61\left\{\begin{array}{c}14,81\\1,81\\7,15\\1,84\end{array}\right. & \left.\begin{array}{c}\\ \\ \\ \\ \end{array}\right\}23,77 \end{array}$$

Leitet man daraus die Formel ab, so ergiebt sich

$$\left.\begin{array}{r}8ZnO\\16HO\end{array}\right\}S\Theta_3,\ \text{denn}$$

$$\left.\begin{array}{l} ZnO : \frac{60,04}{40} = 1,5 \\ SO_3 : \frac{14,35}{40} = 0,36 \\ HO : \frac{25,61}{9} = 2,84 \end{array}\right\} 4 : 1 : 8.$$

Der geringe Ueberschuss an ZnO erklärt sich leicht aus der beobachteten Thatsache, dass durch Wasser schon eine theilweise Zersetzung eintritt.

Beim Erhitzen auf 110° gehen 14,81 p.C. Wasser verloren, so dass folgender Körper übrig bleibt:

$$\left.\begin{array}{lll} ZnO : 60,04 & \frac{60,04}{40} = 1,5 \\ SO_3 : 14,35 & \frac{14,35}{40} = 0,36 \\ HO : 10,8 & \frac{10,8}{9} = 1,2 \end{array}\right\} 4 : 1 : 3,5.$$

Das Salz $\left.\begin{array}{r}8ZnO\\7HO\end{array}\right\}S\Theta_3$ ist demnach aus $\left.\begin{array}{r}8ZnO\\16HO\end{array}\right\}S\Theta_3$ durch Verlust von 9HO hervorgegangen.

Beim Erwärmen auf 200° verbleibt $\left.\begin{array}{r}8ZnO\\6HO\end{array}\right\}S\Theta_3$ und bei Steigerung der Temperatur auf 250° resultiren 60,04 ZnO, 14,35 SO_3 und 1,84 HO, was ungefähr $\left.\begin{array}{r}8ZnO\\HO\end{array}\right\}S\Theta_3$ entspre-

chen würde. Diese Formel hat jedoch keinen rationellen Werth, weil nun durch Wasser schon in der Kälte eine bedeutende Menge von schwefelsaurem Zinkoxyd ausgewaschen werden kann. Die interessante Frage, welches von den Zersetzungsproducten das eine Aequivalent Wasser gebunden hält, werde ich später zu erledigen suchen.

Man könnte im ersten Augenblick versucht sein, den durch Ammoniak entstandenen Niederschlag als ein Gemenge von Zinkoxydhydrat mit Zinkvitriol anzusehen. Dem widerspricht aber das Verhalten zu heissem Wasser und dann die ziemlich constante, mit den stöchiometrischen Gesetzen leicht zu vereinbarende Zusammensetzung. — Ungefähr $^1/_4$ Pfund des basischen Salzes wurden im Laufe von 6 Wochen mit mehr als 30 Liter siedendem Wasser behandelt; es konnte dabei immer nur spurweise der Zinkvitriol beseitigt und durchaus kein schwefelsäurefreies Zinkoxyd erzielt werden. Die äussere Beschaffenheit des Salzes änderte sich, dasselbe wurde weniger locker, und die chemische Untersuchung zeigte, dass eine mit Wasserverlust verbundene Andersgruppirung die Ursache davon war. Die Analyse lieferte nämlich folgende Ergebnisse:

Bei 110°:

0,4315 Substanz verloren 0,0347 = 8,04 p.C. HO
0,4050 Substanz verloren 0,0328 = 8,08 p.C. HO
} im Mittel 8,06.

Bei 260:

0,4600 Substanz verloren 0,085 = 18,43 p.C. HO
0,5740 Substanz verloren 0,105 = 18,29 p.C. HO
} im Mittel 18,36.

0,597 basisches Salz ergaben 0,7826 ZnO,SO_3 = 0,3913 ZnO = 65,71 p.C.
0,618 basisches Salz ergaben 0,8132 ZnO,SO_3 = 0,4066 ZnO = 65,79 p.C.
} im Mittel 65,75.

0,405 basisches Salz ergaben 0,1620 BaO,SO_3 = 0,0577 SO_3 = 14,24 p.C.
0,400 basisches Salz ergaben 0,1582 BaO,SO_3 = 0,0564 SO_3 = 14,20 p.C.
} im Mittel 14,22.

Das bei 260° getrocknete und damit zersetzte Sulfat enthält noch Wasser; dessen Menge ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

ZnO	65,75	
SO_3	14,22	
HO	20,03	18,36 / 1,64

Berechnen wir daraus die chemische Formel, so finden wir

$$\left.\begin{matrix}9ZnO\\12HO\end{matrix}\right\} S\Theta_3, \text{ denn}$$

$$\left.\begin{matrix}ZnO & \frac{65,75}{40} = 1,64\\ SO_3 & \frac{14,22}{40} = 0,36\\ HO & \frac{20,03}{9} = 2,22\end{matrix}\right\} 4,5 : 1 : 6.$$

Da ein Aequivalent Wasser $= \frac{20,03}{12} = 1,66$, so kann als bestimmt angenommen werden, der bis 110° erhitzte Körper sei $\left.\begin{matrix}9ZnO\\7HO\end{matrix}\right\} S\Theta_3$. Bei 250° bleibt also wieder 1HO zurück und zwar neben 9ZnO und $S\Theta_3$.

Sowohl $\left.\begin{matrix}8ZnO\\16HO\end{matrix}\right\} S\Theta_3$ als auch $\left.\begin{matrix}9ZnO\\12HO\end{matrix}\right\} S\Theta_3$ *) scheiden basische Kupfersulfate aus, wenn sie mit Kupfervitriollösung gekocht werden. Von welcher Zusammensetzung dieselben sind, werde ich später untersuchen.

Bei Gelegenheit der Darstellung der basischen Zinksulfate erhielt ich sehr schöne Krystalle von dem Doppelsalze aus schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Ammoniak. Dieselben halte ich mit Passaert (Gmelin **3**, 38) für Octaëdersegmente. Sie lösen sich leicht und mit saurer Reaction in Wasser und können bei sehr vorsichtigem Erhitzen genau in ZnO,SO_3 (40,8 p.C.) verwandelt werden. Die Krystallwasserbestimmungen bei 110° ergaben:

1,0370 Substanz verloren 0,2815 = 27,15 p.C. } im Mittel
1,0682 Substanz verloren 0,2918 = 27,32 p.C. } 27,23.

Die Formel $\left.\begin{matrix}ZnO\\NH_4O\\6HO\end{matrix}\right\} S\Theta_3$ erfordert 27,00 p.C.

---

*) Es ist jedenfalls bemerkenswerth, dass die Schwefelsäuremenge in beiden Verbindungen nahezu dieselbe, und demnach das Plus an ZnO in $\left.\begin{matrix}9ZnO\\12HO\end{matrix}\right\} S\Theta_3$ auch gleich ist dem Plus von HO in $\left.\begin{matrix}8ZnO\\16HO\end{matrix}\right\} S\Theta_3$.

Die Methode, in den basischen Sulfaten durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure die Quantität der Basis zu bestimmen, wandte ich auch auf die Kupferverbindungen an, und überzeugte mich, dass auf solche Weise ganz genaue Resultate erhalten werden. Das basisch-schwefelsaure Kupfer, welches von sehr schön blaugrüner Farbe aus CuO,SO_3 und Hirschhornsalz dargestellt wird, enthält 23,45 p.C. Schwefelsäure und 66,17 CuO, stimmt also mit dem durch Soda gewonnenen Salze $\left.\begin{matrix}6CuO\\4HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$ überein. Das Gleiche ist der Fall bei jenem basischen Kupfersulfate, welches mit *Magnesia carbonica* bereitet wird.

Um die wasserhaltenden *Kupferoxychloridverbindungen* auf billige und doch wenig umständliche Weise zu gewinnen, liess ich die betreffenden Basen oder Carbonate auf eine siedende Lösung von 1 Aeq. CuO,SO_3 und etwas mehr als 1 Aeq. NaCl einwirken. Es werden so vollkommen schwefelsäurefreie Präparate erhalten. Das durch Kalihydrat dargestellte Salz stimmt seinem äussern Ansehen nach mit dem von mir früher beschriebenen Körper überein, besitzt aber eine abweichende Zusammensetzung. Nachdem constatirt war, dass bei 100° nur eine unbedeutende Menge hygroskopischen Wassers ausgetrieben wurde, erfolgte die Analyse mit dem bei der angegebenen Temperatur getrockneten Oxychlorid. Es lieferten:

0,6543 Substanz : 0,3900 AgCl = 0,0965 Cl = 14,7 p.C.
1,0010 Substanz : 0,5940 AgCl = 0,1470 Cl = 14,7 p.C.

Um möglichst genau und schnell die Menge des CuO zu finden, versuchte ich dieselbe indirecte Methode wie bei den basischen Zinksalzen. Ich erhielt, selbst bei Anwendung verhältnissmässig kleiner Quantitäten, überraschend exacte Resultate. Die Verbindung wurde also mit chemisch reiner Salzsäure aufgelöst, bei gelinder Wärme eingedampft und dann bei 150—200° getrocknet. Es ist trotz der stark wasseranziehenden Kraft des CuCl *) ein vollkommen scharfes Ab-

*) Mehr als zwanzigmal habe ich durch Versuche die Menge des aufgenommenen Wassers bestimmt, und fand immer, bei den verschiedensten Feuchtigkeitsgraden der Luft, auf 1 Aeq. CuCl genau 2 Aeq. HO.

wägen möglich, wenn man nach der ersten approximativen Gewichtsbestimmung die Wage entsprechend einstellt.

0,2154 Substanz ergab 0,2656 CuCl = 72,7 p.C. CuO.
0,1970 Substanz ergab 0,2430 CuCl = 72,7 p.C. CuO.
0,5064 Substanz ergab 0,6241 CuCl = 72,65 p.C. CuO.

Bis 250° erhitzt, verloren:

0,7999 basisches Salz 0,1068 = 13,37 p.C. Wasser.
0,5064 basisches Salz 0,0677 = 13,36 p.C. Wasser.

14,7 Chlor erfordern 13,0 Kupfer (= 27,7 CuCl), welche ihrerseits wieder 16,3 CuO ergeben. Es wurde also gefunden

$$\begin{array}{ll} CuO & 56{,}4\ (72{,}7 - 16{,}3) \\ CuCl & 27{,}7 \\ HO & 15{,}9 \left\{\begin{array}{l} 13{,}36 \\ 2{,}54 = 1{,}5\ HO. \end{array}\right. \end{array}$$

Es entsprechen diese Resultate genau der Formel

$$\left.\begin{array}{c} 7CuO \\ 9HO \end{array}\right\} \text{€u€l, denn}$$

$$\left.\begin{array}{lll} CuO & \frac{56{,}4}{39{,}5} & = 1{,}43 \\ CuCl & \frac{27{,}7}{67} & = 0{,}41 \\ HO & \frac{15{,}9}{9} & = 1{,}77 \end{array}\right\} 3{,}5 : 1 : 4{,}5.$$

Das wasserhaltende Cuproxychlorid $\left.\begin{array}{c} 7CuO \\ 9HO \end{array}\right\}$ €u€l ist von nicht sehr schöner blaugrüner Farbe, unveränderlich in kaltem Wasser, aber leicht in Säuren löslich. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser erleidet es spurenweise Zersetzung. Bei 250° verliert es unter *rothbrauner Färbung* 13,36 *p.C.* Wasser (= 7,5 HO); das Verhalten der zurückbleibenden Masse, welche nach der Abkühlung theils schwarz, theils grün aussieht, und an kaltes Wasser kleine Mengen von Kupferchlorid abgiebt, lässt als bestimmt annehmen, dass eine Zerlegung in drei Körper, nämlich in CuO, CuCl und in eine basische Chlorverbindung vor sich gegangen ist. Merkwürdig ist, dass trotz der Zersetzung im Verlaufe von 24 Stunden genau wieder 13,36 p.C. Wasser angezogen werden. Eine Bestimmung des CuO durch Glühen ist nicht möglich, weil CuCl verdampft; Platingefässe sind also zu vermeiden.

Die Analyse des in ähnlicher Weise durch *Ammoniak* dargestellten basischen Salzes ergab:

0,813 Substanz = 0,533 AgCl = 0,1312 Cl = 16,2 p.C.
0,636 Substanz = 0,413 AgCl = 0,1027 Cl = 16,15 p.C.
0,4125 Substanz = 0,5095 CuCl = 0,3004 CuO = 72,8 p.C.
0,5560 Substanz = 0,6885 CuCl = 0,4057 CuO = 72,8 p.C.

Die Wasserbestimmungen bei 250° lieferten keine vollkommen übereinstimmenden Resultate; als Mittelzahl kann 11,8 p.C. angenommen werden.

16,2 Chlor erfordern 14,4 Cu (= 30,6 CuCl), welche 18,0 CuO entsprechen. Es entziffert sich demnach für die Zusammensetzung des basischen Chlorids:

CuO	54,8 (72,8 — 18,0)	
CuCl	30,6	
HO	14,6	11,8
		2,8 = 1 — 2 HO.

Dieser Procentgehalt führt zu der Formel:

$$\left.\begin{matrix}6CuO\\7HO\end{matrix}\right\} ЄuЄl, \text{ denn}$$

$$\left.\begin{matrix}CuO & \frac{54,8}{39,5} = 1,37\\ CuCl & \frac{30,6}{67} = 0,46\\ HO & \frac{14,6}{9} = 1,62\end{matrix}\right\} 3 : 1 : 3,5.$$

Das durch Ammoniak hergestellte Cuproxychlorid $\left.\begin{matrix}6CuO\\7HO\end{matrix}\right\}$ЄuЄl zeigt in der äusseren Erscheinung sowie in seinem Verhalten zu Wasser und Säuren ganz dasselbe Verhalten wie $\left.\begin{matrix}7CuO\\9HO\end{matrix}\right\}$ЄuЄl. Beim Erhitzen bis 250° wird es *graubraun und schwarz*, verliert nur etwa 11,8 p.C. Wasser, und zieht nach dem Erkalten eine etwas grössere Menge wieder an. Es alterirt Platin beim Erhitzen.

Bemerken muss ich, dass die vorstehend beschriebenen basischen Salze in der Weise dargestellt waren, dass nur ein kleines Quantum des Kupfersalzes unzersetzt blieb. Ob und in wie weit ein Ueberschuss der Kupferverbindung modifici-

rend auf die Zusammensetzung einwirkt, muss erst noch näher untersucht werden.

Es ist jedenfalls in hohem Grade interessant, dass Kali und Ammoniak bei ihrer Einwirkung auf schwefelsaures Kupferoxyd oder auf Kupferchlorid ganz analog constituirte Substanzen liefern. Es ergiebt sich dies aus folgender Zusammenstellung:

$$\left.\begin{array}{lcl} \left.\begin{array}{r}7CuO\\7HO\end{array}\right\}S\Theta_3 & & \left.\begin{array}{r}7CuO\\5HO\end{array}\right\}\begin{array}{l}S\Theta_3\\2HO\end{array} \\ & \text{oder} & \\ \left.\begin{array}{r}7CuO\\9HO\end{array}\right\}\not{C}u\not{C}l & & \left.\begin{array}{r}7CuO\\5HO\end{array}\right\}\begin{array}{l}\not{C}u\not{C}l\\4HO\end{array} \end{array}\right\}\text{durch Kali}$$

$$\left.\begin{array}{lcl} \left.\begin{array}{r}6CuO\\5HO\end{array}\right\}S\Theta_3 & & \left.\begin{array}{r}6CuO\\3HO\end{array}\right\}\begin{array}{l}S\Theta_3\\2HO\end{array} \\ & \text{oder} & \\ \left.\begin{array}{r}6CuO\\7HO\end{array}\right\}\not{C}u\not{C}l & & \left.\begin{array}{r}6CuO\\3HO\end{array}\right\}\begin{array}{l}\not{C}u\not{C}l\\4HO\end{array} \end{array}\right\}\text{durch Ammoniak.}$$

(Fortsetzung folgt.)

LIII.

Notizen.

1) Meteorit aus Süd-Afrika.

Am 20. März 1868 fiel in NNO. von Griqua-Stadt, ein Meteorit, den ein Griqua noch warm aufhob und dem Missionär Dr. Good übergab. Er kam dann schliesslich in die Hände von Church, der ihn analysirte (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 22).

Der Stein wog etwa 2 Pfund 5 Unzen (englisch), hatte eine Rinde, sah grau aus und war rothbraun gefleckt. Ziemlich gleichmässig durch die ganze Masse fanden sich zahlreiche Körner und Knötchen von Nickeleisen, ferner konnte man Troilit und den sogenannten Schreibersit wahrnehmen.

Das spec. Gew. war = 3,657 — 3,678.

Die Analyse stellte der Vf. so an: das fein gepulverte Material wurde kalt mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch Nickeleisen und Troilit sich lösten. Den Schwefelgehalt bestimmte man durch Oxydation mit Salpetersäure und

chlorsaurem Kali. Den Schreibersit berechnete der Vf. approximativ, indem er die Menge des Phosphors mit 10 multiplicirte. Es findet sich aber in seiner Mittheilung keine Zahl für den ermittelten Phosphor noch auch, wie er ihn ermittelt hat.

Für das Nickeleisen giebt er die Zusammensetzung

Eisen	94,72
Nickel	5,18

Auf Grund dieser höchst unvollständigen analytischen Daten wird die procentische Zusammensetzung des Meteorits angenommen zu

Nickeleisen	29,72
Troilit	6,02
Schreibersit	1,59
Kieselerde und Silicate . . .	61,53
Kohle, Sauerstoff und Verlust .	1,14

Ueber die Silicate sagt er: „sie bestehen hauptsächlich aus Olivin und Labradorit, die erstere Species macht bei weitem den grösseren Theil des durch verdünnte Säuren unangegriffenen (!) Pulvers aus."

In einer anderen Probe fand er nur 48,99 p.C. Silicate. Aber auch hier verschweigt er das Verfahren, durch welches er zu dem Resultat gekommen ist.

---

2) Spec. Gew. und Siedepunkt von Chromsuperchlorid.

Diese bisher nur von Walter untersuchten Constanten des CrO_2Cl_2 hat jetzt T. E. Thorpe einer neuen Prüfung unterzogen, deren Resultate theilweise von denen Walter's stark abweichen (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 514).

Die Darstellung des Präparats geschah so: ein geschmolzenes inniges Gemisch von 10 Th. Chlornatrium und 12 Th. Kalibichromat wurde mit 30 Th. starker Schwefelsäure destillirt, das Destillat wiederholt im Kohlensäurestrom rectificirt und beim fünften Male in einer langhalsigen Flasche aufgefangen, an deren Hals oben ein seitliches Rohr angeblasen war. In dieser Flasche geschah die Bestimmung des Siedepunkts, indem der Thermometer mit der ganzen Länge der Quecksilbersäule in dem Dampf sich befand.

Unter 733 Mm. Druck begann das Sieden bei 114° C., stieg schnell auf 116° und blieb bei 116,8° C. constant. Dabei gingen $^5/_6$ der Flüssigkeit über. Walter beobachtete 118° unter 760 Mm. Es scheint übrigens die Destillation nicht ganz ohne Zersetzung vor sich zu gehen.

Die Bestimmung des spec. Gew. wurde mit einem Theile des Destillats in einer enghalsigen Kugel vollzogen. Sie ergab bei + 25° C. ein spec. Gew. = 1,920. Walter = 1,71 bei 21° C. Dass die Substanz ein höheres spec. Gew. als Walter's haben muss, ergiebt sich daraus, dass sie in concentrirter Schwefelsäure sofort untersinkt.

Mit dem auf Grund des neuen spec. Gew. berechneten Atomvolum herrscht dann auch gute Uebereinstimmung mit dem analogen Sulfurylchlorid.

	Atomgew.	Spec. Gew.	Atomvolum
SO_2Cl_2	135	1,66	81,8
CrO_2Cl_2	155,5	1,92	81,2

---

3) Einfluss des Wassers auf einige Silicatgesteine.

Alf. Cossa (Ricerche di Chim. minerol. Udine 1868) hat einige Versuche über den zersetzenden Einfluss des Wassers auf Silicatgesteine in ähnlicher Weise wie Haushofer (dies. Journ. **103**, 121) angestellt.

Die unten genannten fein gepulverten Gesteine wurden mit dem 25 fachen Gewicht frisch destillirten Wassers 10 Tage lang bei 17—18° C. in Berührung gelassen, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstand wieder gelöst und nochmals filtrirt, schliesslich dies Filtrat mit ein wenig Salzsäure eingedampft und der Rückstand als Chlorüre gewogen.

Gneiss von einer Moräne zwischen Colle di Ragogna und S. Daniele in Friaul, mit weissgelbem Orthoklas (vorwaltend und unzersetzt) und Kaliglimmer. Das Gewicht des Ausgezogenen betrug 0,125 p.C. Spectralprobe ergab überwiegend K, deutliche Spuren Na, Ca und Li.

Gneiss mit Orthoklas von Albach, Aschaffenburg. Gewicht des Auszugs 0,0866 p.C.

Syenit (Hornblende, Orthoklas, Quarz) vom Plauenschen Grund, Dresden. Gewicht des Auszugs 0,1123 p.C.

Feldspathporphyr (mit Quarzkrystallen) Cattajo, Euganeen. Gewicht des Auszugs 0,0935 p.C.

Resinit (Pechstein), porphyrartiger, Monte Sieva, Euganeen. Leicht vor dem Löthrohr schmelzbar zu weissem, halbdurchsichtigen Glas. Enthält 4,133 p.C. Wasser in Verbindung. Sein Pulver reagirt stark alkalisch. Gewicht des Auszugs 0,0562 p.C.

Resinit von Monte Sieva, Euganeen, mit 6,355 p.C. Wassergehalt. Gewicht des Auszugs 0,110 p.C.

Resinit von Buschbad, Meissen. Gewicht des Auszugs 0,0592 p.C.

Perlit von Monte Sieva, Euganeen, mit 4,099 p.C. Wassergehalt. Gewicht des Auszugs 0,0624 p.C.

Perlit von Glashütte, Schemnitz in Ungarn, mit 1,355 p.C. Wassergehalt. Gewicht des Auszugs 0,0729 p.C. Spectralprobe K vorwaltend, Spuren Ca, kein Li.

Phonolith von Monte Crovi bei Battaglia, Euganeen. Leicht zu farblosem Glas schmelzbar, mit 6,296 p.C. Wassergehalt und 11,66 p.C. in Salzsäure löslichen Bestandtheilen. Gewicht des Auszugs 0,326 p.C.

Trachyt von Monte Chiojn, Vicenza, in Zersetzung begriffen. Gewicht des Auszugs 0,0937 p.C. Spectralprobe: deutlich Li.

Trachyt, frischer von Monte Ortona, Euganeen. Gewicht des Auszugs 0,0871 p.C.

Trachyt, porphyrartig, in Zersetzung (Sanidin, Hornblende, Glimmer) von S. Pietro, Montagnon, Euganeen. Gewicht des Auszugs 0,0567 p.C.

Trachyt, S. Daniele, Euganeen. Gewicht des Auszugs 0,075 p.C.

Granit von Montarfano, Lago maggiore (Albit, Quarz, Glimmer). Gewicht des Auszugs 0,0727 p.C. Keine Spur Li.

Granit von Baveno, Lago maggiore (Orthoklas, Glimmer, Quarz). Gewicht des Auszugs 0,0966 p.C. Spuren von Lithion.

Feldspath, dicht, weiss, in Gängen des Diorits bei Mosso,

Biella, Piem. Leicht zu weissem Email schmelzbar. Gewicht des Auszugs 0,35 p.C.

Basalt dicht von Monte nuovo, Euganeen. Schwer schmelzbar, fast ganz in Salzsäure löslich. Gewicht des Auszugs 0,1271 p.C. Spectralverhalten Ca und Li.

---

4) Verbesserung der Methode das Silber in silberhaltigen Substanzen auf nassem Wege zu bestimmen.

Von

Stas.

(Compt. rend. t. **67**, p. 1107.)

Die Methode der Silbertitrirung von Gay-Lussac hat einen kleinen Fehler, welcher durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in der Flüssigkeit, in welcher es niedergeschlagen wird, entsteht. Diese Lösung giebt, gleichviel, wie man sie bereitet, mit Silberlösung und mit Salzsäure einen Niederschlag, dessen Menge verschieden sein kann. Bei gewöhnlicher Temperatur schwankt sie zwischen 1 und 6 Tausendstel auf 100 C.C. Flüssigkeit.

Indem man die Methode von Gay-Lussac in ihrer ganzen Einfachheit beibehält, ist es praktisch, das Chlor durch Brom zur Ausfällung des Silbers zu ersetzen. Denn es verschwinden dann vollständig jene Ungenauigkeiten, welche von dem Gebrauch einer Chlorverbindung oder von Chlorwasserstoffsäure herrühren.

---

5) Zur Analyse des Gusseisens

bemerkt Ch. Mène (Compt. rend. t. 68, p. 449) im Anschluss an die Arbeit Berthelot's über den Kohlenstoff des Gusseisens Folgendes:

Beim Auflösen des Gusseisens in einer Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser) entwickelt sich immer zunächst ein Kohlenwasserstoff. Dann scheidet sich Kohle ab, gemengt mit kleinen gelben Blättchen, welche Graphitsäure sind. Später entstehen lösliche Kohlenhydrate, und zwar in so erheblicher Menge, dass es unmöglich wird, das Eisen in der Lösung mit übermangansaurem Kali zu be-

stimmen, da eine nicht zu bestimmende Quantität desselben zersetzt wird. Um desshalb keine irrigen Resultate zu erhalten, ist es nach Vf. nöthig, vor der Titrirung mit übermangansaurem Kali alle organische Substanz durch Glühen zu zerstören.

---

6) Manganfluorür-Fluorid.

Niklès beschreibt (Compt. rend. t. 67, p. 448) eine Verbindung von Mangan mit Fluor, welche er als Nebenproduct bei der Bereitung von Fluormangansäure erhalten hat.

Es bildet sich nämlich bei der Behandlung des Mangansuperoxyds mit Flusssäure, ausser der eben erwähnten Verbindung, häufig eine braune Krystallisation, welche nach der Analyse die Formel $MnFl + Mn_2Fl_3 + 10HO$ besitzt. Vf. glaubt, dass die Bildung derselben auf der Gegenwart einer kleinen Menge Mn_3O_4 in dem Superoxyd beruht.

Die Verbindung ist mit brauner Farbe in Wasser löslich; viel Wasser zersetzt sie unter Abscheidung eines braunen Oxyds; mit kohlensauren Alkalien braust sie auf, und schlägt sich braunes Manganoxyd in der Lösung nieder. Mit Fluorkalium bildet sich ein rosarother Niederschlag. Silber wird von derselben wie von Fluormangansäure angegriffen. Wird ihre Lösung mit Blattsilber oder dem Pulver dieses Metalls geschüttelt, so lösen sich letztere unter Entfärbung der Flüssigkeit, während die Verbindung selbst in Protofluorür übergeht. Die Lösung enthält jedoch immer ein wenig Mangan, und giebt Fluorkalium einen Niederschlag, welcher Mangan, Silber und Fluor in sehr veränderlichen Verhältnissen enthält.

Salzsäure fällt aus der Silberlösung Chlorsilber; Blei ersetzt alles Silber in derselben, ohne wegen der Unlöslichkeit des Fluorbleis, selbst in Lösung überzugehen.

Im allgemeinen gleicht das Manganfluorür-Fluorid in seinen Reactionen sowohl dem Mangansesquifluorür, wie dem Manganperfluorür.

Aehnliche mit Eisen erhaltene Resultate verspricht Vf. später zu veröffentlichen.

LIV.

Ueber das Sanguinarin, seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung.

Von

H. Naschold,

Assistenten für Chemie.

(Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule zu Dresden.)

Bei der chemischen Untersuchung einiger Papaveraceen entdeckte Probst*) in *Chelidonium majus*, sowie später in *Glaucium luteum* ein Alkaloid, welches er wegen seiner Eigenschaft, mit Säuren intensiv rothe Salze zu bilden, als Chelerythrin bezeichnete; er fand ferner, dass dasselbe in allen Eigenschaften Uebereinstimmung zeige mit dem 1819 von Dana**) aus der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* gewonnenen Sanguinarin. Polex***), welcher gleichzeitig mit Probst das Chelerythrin auffand, nannte es Pyrrhopin. Alle die eben Genannten machten aber nur Angaben über die Gewinnung und Eigenschaften dieses interessanten Alkaloids.

Erst Dr. J. Schiel unterwarf es einer genauen Untersuchung; ihm allein verdankt man die allerdings spärliche Kenntniss über die Zusammensetzung des freien Sanguinarins†), sowie seines Platinchloriddoppelsalzes; später††), im Jahre 1855, lieferte er den Nachweis, dass das von Probst dargestellte Chelerythrin mit seinem Präparate in den Eigenschaften, sowie in der Zusammensetzung identisch sei, was auch E. L. Wayne†††) auf Grund der von ihm studirten Reactionen bestätigte.

Aus den Resultaten seiner Analysen berechnete Schiel seiner Zeit für die freie Basis die Formel $C_{37}H_{16}NO_8$, während Limpricht dafür $C_{38}H_{17}NO_8$, v. Gorup-Besanez $C_{38}H_{15}NO_8$,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **29**, 113 u. **31**, 250.

) Magazin der Pharmacie **28, 125.

***) Archiv der Pharmacie von Brandes **16**, 77.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. **48**, 233.

††) Dies. Journ. **67**, 61.

†††) Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. **6**, 254.

Gerhardt, Weltzien, O. Hesse u. A. $C_{36}H_{17}NO_8$ annahmen. Zur Anstellung eingehender Untersuchungen behufs Sicherstellung der Formel des Sanguinarins bewog mich unter Anderem der Umstand, dass zwischen den von Schiel aufgefundenen und den aus obigen Formeln abgeleiteten Zahlenwerthen für den Stickstoffgehalt durchaus nicht die erforderliche Uebereinstimmung herrscht, indem der theoretische Gehalt mehr oder weniger *unter* dem beobachteten liegt, trotzdem dass Schiel nach der Methode von Varrentrapp und Will analysirte, welche nicht selten zu wenig, nie aber zu viel Stickstoff ergibt. Schiel fand nämlich früher 5,173 p.C., später 5,07 p.C. Stickstoff (aus seinen Zahlen für N = 14 u. s. w. umgerechnet), während seine erste Formel nur 4,430, seine zweite nur 4,348 p.C. Stickstoff verlangt.

Meine Vermuthungen bezüglich der richtigen Formel fanden sich denn auch bei der Analyse des sorgfältigst gereinigten Sanguinarins und einiger seiner Verbindungen bestätigt, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird. — Manches, was in vorliegender Mittheilung nur angedeutet werden konnte, hoffe ich nachzuholen, sobald ich durch die Verarbeitung von frischer Schöllkrautwurzel neues Untersuchungsmaterial mir verschafft haben werde.

Reindarstellung des Sanguinarins.

Da das käuflich zu habende Sanguinarin sehr theuer ist und, wie ich mich überzeugte, noch einer umständlichen Reinigung bedurft hätte, so nahm ich in den Jahren 1866 und 1868 zusammen über 9 Pfund Rad. Sang. canad. nach der combinirten Methode von Dana und Probst in Arbeit. Ich erschöpfte nämlich die zerstossene Wurzel in 8 bis 10 je zweistündigen Operationen mit Alkohol von 98—99° Tr., destillirte von den vereinigten tiefblutrothgefärbten Auszügen nach Zusatz ihres halben Volumens an Wasser (wodurch sie getrübt werden) den Alkohol möglichst vollständig ab und liess den wässrigen Rückstand einige Tage in der Kälte stehen. Bei einem andern Theile des alkoholischen Auszugs wurde dagegen, um möglichst hochgrädigen Alkohol wiederzugewinnen, erst die Flüssigkeit bis auf Weniges abdestillirt, der dunkelrothe Rückstand aber

noch heiss in die zehnfache Menge heissen Wassers gegossen. In beiden Fällen erreicht man so die annähernd vollständige Abscheidung der in absolutem Alkohol löslichen, in Wasser aber unlöslichen dunkelbraunrothen, schmierigen Harze, welche sich zum grössten Theile sofort am Boden und den Wandungen der Gefässe ansetzen; das Harzgemenge betrug ungefähr 3,6 p.C. der Wurzel *).

Aus der von den Harzen durch Filtration befreiten wässrigen Lösung wurde in der Wärme durch einen Ueberschuss von Ammoniak alles Sanguinarin niedergeschlagen und so die Scheidung von den in dem alkoholischen Auszuge befindlichen Säuren der Sanguinaria, sowie von dem nach Gibb**) in ammoniakalischem Wasser löslichen Porphyroxin (dessen Existenz noch problematisch erscheint) bewirkt.

Diese erste Fällung ist noch sehr unrein und erscheint schmutzig violett bis fleischfarben; nach wiederholtem Decantiren und vollständigem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser (kohlensäurehaltiges löst merkliche Mengen auf) wurde der rohe Ammoniakniederschlag im Vacuum über Schwefelsäure oder an der Luft bei niederer Temperatur, zuletzt bei 100° C. getrocknet; sein Gewicht betrug 2,0 bis 2,46 p.C. der lufttrockenen Wurzel. Derselbe wurde sodann mit Aether unter Anwendung eines stehenden Kühlers kochend erschöpft (wobei namhafte Mengen eines in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Körpers zurückblieben) und ein Theil der erhaltenen Lösung zur Auffindung

*) Eine Vorschrift von Schiel (vgl. Handb. von Gmelin **4**, 1576, No. 2) zur Gewinnung des Sanguinarins verlangt, dass man die Wurzel von *Sang. canad.* direct mit Aether extrahire, sodann Salzsäuregas einleite u. s. f. Meine Versuche ergaben aber, dass Aether daraus kaum eine Spur von Sanguinarin direct aufnimmt; auch der wässerige Rückstand vom Abdestilliren der alkoholischen Auszüge giebt beim Schütteln mit Aether nur eine sehr kleine Menge Sanguinarin an diesen ab. Es ist das Alkaloid demnach nur zum kleinsten Theile im freien Zustande in der Wurzel enthalten, der Hauptmasse nach aber an eine organische, nicht genau untersuchte Säure gebunden, und wie schon Wayne ganz richtig bemerkt, sind alle Salze des Sanguinarins in Aether unlöslich.

) Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. **10, 56.

von Wayne's Puccin tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzt; in dem Aether blieb aber nur eine sehr geringe Menge eines gelben indifferenten Harzes gelöst: Puccin war somit in der Aetherlösung nicht enthalten und die ganze Operation sonach überflüssig. Der tief rothe Niederschlag von schwefelsaurem Sanguinarin wurde mit Aether bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, im Vacuum getrocknet und entsprechend weiter verarbeitet.

Aus der Hauptmasse der ätherischen Lösungen, welche beim Filtriren durch eine genügend lange Schicht von gereinigter frisch ausgeglühter Knochenkohle möglichst entfärbt worden waren, wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas das Sanguinarin an Chlorwasserstoff gebunden als flockiger zinnoberrother Niederschlag abgeschieden, dieser sodann mit Aether gewaschen, getrocknet und in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fiel das Alkaloid schon viel reiner, licht fleischfarben, wurde aber erst durch noch zweimalige Wiederholung dieser Operation (Trocknen des gewaschenen Ammoniakniederschlags, Extrahiren mit Aether, Filtriren durch Knochenkohle, Ausfällen mit Chlorwasserstoff u. s. w.) genügend rein.

Dieses Material diente als Ausgangspunkt für die Darstellung der unten beschriebenen Präparate.

Eigenschaften und Zusammensetzung des reinen Sanguinarins.

Aus der wässrigen Auflösung seiner Salze durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden erscheint es rein weiss, flockig bis käsig, und nach dem Trocknen im Vacuum oder bei 100° C. schwach graulich-weiss, erdig; es ist sehr empfindlich gegen geringe Mengen saurer Dämpfe, wesshalb man es zweckmässig neben Natronkalk über Schwefelsäure im Vacuum trocknet. Beim Erkalten der heissgesättigten alkoholischen Auflösung scheidet sich das Alkaloid weiss, krystallinisch ab, weniger leicht erfolgt die Krystallisation aus ätherischen Lösungen. — Siehe auch weiter unten.

Das durch Ammoniak gefällte, sowie das aus Alkohol krystallisirte (zuvor im Vacuum getrocknete) Alkaloid verliert

beim Erhitzen auf 100—110° C. Nichts am Gewicht; bei der Elementaranalyse tritt, wenn die Substanz eben anfängt zu schmelzen, noch kein Hauch von Wasser im Chlorcalciumrohre auf: sie ist also frei von Krystallwasser. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 160—165° C. liegend gefunden; nach Einigen soll das Sanguinarin bei 60° C. harzartig erweichen, was ich indess nur bei dem unreinen Ammoniakniederschlag, dem noch harzartige Körper anhängen, beobachtete.

Bei einer Temperatur wenig über dem Schmelzpunkt färbt sich die geschmolzene Masse immer tiefer braun, sie bläht sich auf, ohne ein Sublimat zu liefern, es entweichen alkalische, an Anilin erinnernde Dämpfe und im Rückstande bleibt blasige Kohle.

Die folgenden Analysen sind mit vollkommen weissem, aus Alkohol auskrystallisirten Sanguinarin angestellt; die Substanz wurde stets längere Zeit bei 110° C. getrocknet und im Luft-, später im Sauerstoffstrome bei vorgelegter 14 Cm. langer Schicht von metallischem Silber (aus echten Tressen) verbrannt.

0,4008 Grm. Substanz gaben 1,0106 Grm. Kohlensäure und 0,1902 Grm. Wasser.

0,2289 Grm. Substanz gaben 0,5785 Grm. Kohlensäure.

0,3657 Grm. Substanz gaben 0,9220 Grm. Kohlensäure.

Diese 0,9954 Grm. Substanz hinterliessen 0,0006 Grm. weisse Asche = 0,06 p.C.

0,2342 Grm. Substanz nach der Methode von Varrentrapp und Will in einer 40 Cm. langen Röhre mit frisch bereitetem Natronkalk verbrannt, sättigten 2,9 C.C. der vorgelegten Fünftelnormal-Schwefelsäure, entsprechend 8,12 Mgrm. Stickstoff oder 3,47 p.C. Der rückständige Natronkalk war frei von Cyanverbindungen.

Dieses so schlecht mit allen andern Ergebnissen übereinstimmende Resultat war nach den von mir mit dem weiter unten zu beschreibenden Chlorwasserstoff-Sanguinarin gemachten Erfahrungen nicht überraschend: die Methode mit Natronkalk lieferte mir bei dem Sanguinarin und seinen Verbindungen keine zuverlässigen Resultate.

Ich arbeitete desshalb nach der absoluten, ursprünglichen

Methode der Stickstoffbestimmung nach Dumas, welche ich wie folgt abänderte. Die etwa 1 M. lange hinten zugeschmolzene Verbrennungsröhre wurde nach dem Füllen vorne so ausgezogen, dass sie durch einen Kautschuckschlauch mit dem dreischenkligen Rohre sammt der 0,8 M. langen Gasleitungsröhre verbunden werden konnte. Da es mir in Uebereinstimmung mit den Angaben Bunsen's (siehe dessen „Gasometrische Methoden", p. 86) nie gelang, aus Marmor und roher Salzsäure bei Anwendung eines constant wirkenden Apparates und unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln eine für meine Zwecke genügend reine Kohlensäure zu beschaffen (dieselbe hinterliess nicht unter 0,6 Volumprocente unabsorbirbare Gase), so prüfte ich Bunsen's Vorschlag der Zersetzung von Kreide mit Schwefelsäure. Beim Uebergiessen der käuflichen Schlemmkreide mit roher englischer Schwefelsäure von 1,82—1,83 spec. Gew. tritt starke Erhitzung und Gasentwicklung ein; die Luft wird aus dem Entwicklungsapparate, der Waschflasche und dem mit festem Natriumbicarbonat gefüllten Rohre so vollständig verdrängt, dass man ohne grosse Mühe ein Gas erhält, welches nur 0,025 p.C. seines Volumens unabsorbirt lässt.

Ich suchte ferner nach dem Vorgange anderer Laboratorien das Natriumbicarbonat im hinteren Theile der Verbrennungsröhre durch vollkommen weissen Magnesit aus der Fabrik des Herrn Dr. G. Struve hier zu ersetzen. Dieses Material hat unverkennbare Vorzüge, denn unter allen zu diesem Zwecke in Frage kommenden Carbonaten liefert es die grösste Ausbeute an Kohlensäure (theoretisch 52,38 p.C., während Natriumbicorbonat nur 23,91 p.C. gibt); da ferner die Kohlensäure daraus erst bei starker Hitze und stetig entweicht, so kann man mit Hülfe eines Schirmes die Zersetzung leicht auf bestimmte Stellen beschränken. Ich musste indess von seiner Verwendung durchaus absehen, denn bei zwei Scheinanalysen, wo durch 10 aufeinanderfolgende Operationen die aus Kreide und Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure in die nahezu vollständig evacuirte Verbrennungsröhre eingelassen worden war, wurden aus 35 Grm. Magnesit bei Anwendung kurzer und langer Röhren 3,8 bis 5,5 C.C. unabsorbirbares Gas erhalten;

unter gleichen Umständen lieferten 39 Grm. käufliches Natriumbicarbonat nur 0,2 C.C.

Das Messen des bei der Analyse erhaltenen Stickstoffs erfolgte über kalt gesättigter Kochsalzlösung; bei der Diffusion der höchst concentrirten Kalilauge in Wasser werden nämlich aus letzterem stets Luftbläschen in solcher Menge freigemacht, dass dadurch das Resultat (namentlich bei Verwendung kleiner Mengen stickstoffarmer Substanzen) merklich beeinflusst wird.

0,4750 Grm. reines, aus der Chlorwasserstoffverbindung durch Ammoniak gefälltes, bei 105° getrocknetes Sang. unter Zusatz von 0,7 Grm. arseniger Säure mit Kupferoxyd gemischt u. s. w. gaben 19,28 C.C. Stickstoff (frei von Stickoxyd) bei 11,0° C.; der Barometerstand betrug 27″ 9,5‴ (Par. M.) bei 12,1° C. Dies entspricht 18,07 C.C. trockenen Stickstoffs bei 0° und 760 Mm. oder 22,71 Mgrm. = 4,78 p.C. N.

Aus obigen Analysen berechnet sich für das aschefreie, getrocknete Sanguinarin die Formel

1) $\mathrm{C_{17}H_{15}NO_4} = 297$.

Der Uebersichtlichkeit wegen führe ich noch folgende Formeln auf:

2) $\mathrm{C_{17}H_{13}NO_4} = 295$,
3) $2(\mathrm{C_{16}H_{13}NO_3}) + \mathrm{H_2O} = 552$,
4) $\mathrm{C_{18}H_{17}NO_4} = 311$ nach Gerhardt u. s. w.,
5) $\mathrm{C_{19}H_{15}NO_4} = 321$ nach v. Gorup-Besanez,
6) $\mathrm{C_{19}H_{17}NO_4} = 323$ nach Limpricht.

	Ber.						Gef.		
	1.	2.	3.	4.	5.	6.			
C	68,687	69,153	69,565	69,453	71,028	70,588	68,81	68,97	68,80
H	5,051	4,407	5,072	5,466	4,673	5,263	5,28	—	—
N	4,714	4,746	5,072	4,502	4,361	4,334	4,78	—	—
O	21,549	21,695	20,290	20,579	19,938	19,814	—	—	—
	100,001	100,001	99,999	100,000	100,000	99,999			

Folgendes sind die aus Schiel's Analysen umgerechneten Zahlenwerthe für

	Sanguinarin bei 100°			Chelerythrin bei 105°
Kohlenstoff . .	69,74	69,72	68,61	70,34
Wasserstoff . .	5,29	5,10	5,04	5,21
Stickstoff . . .	5,17	—	—	5,07

Chlorwasserstoff-Sanguinarin. Diese Verbindung, welche mir zur Bereitung des Platinchlorid-, Platincyanür- und Goldchloriddoppelsalzes diente, stellte ich dar durch Sättigen der farblosen, kaltgesättigten ätherischen Lösung des durch Ammoniak ausgefällten Sanguinarins mit getrocknetem Salzsäuregas. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen leitete ich längere Zeit in die über dem voluminösen rothen Niederschlage befindliche Flüssigkeit trockenes Kohlensäuregas, um den Ueberschuss von Chlorwasserstoff annähernd zu entfernen, wusch dann durch oftmaliges Decantiren zuletzt auf dem Filter vollständig mit Aether (die ätherischen Filtrate sind sämmtlich ungefärbt und die Chlorreaction verschwindet auffallend langsam) und trocknete endlich neben Natronkalk über Schwefelsäure im Vacuum bei Lichtabschluss.

Das so erhaltene Chlorwasserstoff-Sanguinarin ist dicht, spröde, erscheint auch bei künstlichem Lichte tief zinnoberroth, löst sich vollständig in Wasser, sowie in Alkohol, und giebt mit Ammoniak rein weisse Fällungen.

Die Verbrennung wurde im Luftstrome ausgeführt; dem Kupferoxyd war etwa die Hälfte seines Gewichtes an geglühtem Bleioxyd zugesetzt, die Substanz ausserdem noch mit scharf getrocknetem chromsauren Blei überdeckt; vorne war eine 10 Cm. lange Schicht aufgerolltes Silberblech.

0,4709 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 1,0048 Grm. CO_2 und 0,2058 Grm. H_2O.

0,4811 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 1,0270 Grm. CO_2 und 0,2135 Grm. H_2O.

Die Stickstoffbestimmung wurde erst nach Varrentrapp und Will mit frischbereitetem Natronkalk in Röhren von 40—45 Cm. Länge und 12—13 Mm. Weite ausgeführt.

0,9678 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) brauchten 10,69 C.C. $^1/_5$Norm. SO_3 entsprechend 3,09 p.C. N.

0,7547 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) brauchten 8,81 C.C. $^1/_5$Norm. SO_3 entsprechend 3,27 p.C. N.

0,7126 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) brauchten 8,27 C.C. $^1/_5$Norm. SO_3 entsprechend 3,25 p.C. N.

Diese Resultate, von denen die beiden letzten sehr gut übereinstimmen, können unmöglich richtig sein; sie wider-

sprechen unter Anderem dem Chlorgehalte der vorliegenden Verbindung, dem Platingehalt des Platinchloriddoppelsalzes und stehen mit dem nach derselben Methode für das Sanguinarin ermittelten Stickstoffgehalt nicht genügend im Einklang.

Aus diesem Grunde war ich genöthigt, den Stickstoff auch hier volumetrisch zu bestimmen. Die folgende im Jahre 1866 ausgeführte Analyse erfolgte nach dem gewöhnlichen abgeänderten Verfahren von Dumas, welches bei den früher unter meiner Leitung hier angestellten Versuchen bei Pikrinsäure, Nitrobenzol und Cinchonin ziemlich befriedigende Resultate ergeben hatte.

Die Röhre von 1,25 M. Länge wurde gefüllt mit Natriumbicarbonat (0,5 M.), körnigem Kupferoxyd, Substanz mit 0,7 Grm. arseniger Säure und Kupferoxyd, körnigem Kupferoxyd und Kupferdrahtrollen (0,25 M.). In einer Reihe von Operationen wurde die Röhre erst mit einer Handluftpumpe (freilich nur schwach) evacuirt, dann Kohlensäure eingelassen, ausserdem noch während 12 Stunden ein Strom der aus Marmor und Salzsäure entwickelten Kohlensäure durchgeleitet.

1,2109 Grm. Chlorwasserstoff-Sanguinarin aus dem Vacuum gaben 50,0 C.C. Stickstoff (über Wasser gemessen) bei 21,4° C.; der herrschende Barometerstand betrug 27″ 10,80‴ bei 21,5° C. Dies entspricht 44,74 C.C. N bei 0° und 760 Mm. und im trockenen Zustande oder 4,64 p.C.

Eine zweite Analyse mit 0,912 Grm. Substanz ausgeführt gab einen noch höheren Stickstoffgehalt. — Weitere Versuche musste ich damals wegen der Unzulänglichkeit des Materials unterlassen.

Die Bestimmung des Chlors*) wurde mit chlorfreiem Kalk

*) Die directe Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem oder essigsaurem Silber liess sich nicht durchführen, da organische Substanz mit niederfiel. Bei Versuchen, die HCl-Verbindung im zugeschmolzenen Rohre mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure zu zerlegen, bildete sich stets eine dem Chlorsilber äusserst hartnäckig anhängende Nitroverbindung. — Viel einfacher wäre es, wie ich mich leider zu spät überzeugte, gewesen, erst durch überschüssiges Ammoniak das Alkaloid zu entfernen, das Filtrat mit reinem Natriumcarbonat einzudampfen, um

(aus Calciumnitrat durch allmähliches Eintragen in die nahezu siedendheisse Auflösnng von überschüssigem Natriumcarbonat bereitet) ausgeführt. Gleichzeitig bestimmte ich die Menge des in Form von Ammoniak auftretenden Stickstoffs.

0,7223 Grm. Substanz, im Vacuum getrocknet, mit überschüssigem gebrannten Kalk 2 Stunden geglüht, lieferten 0,66 p.C. N in Form von H_3N. Beim Ansäuern des in Wasser aufgerührten Röhreninhalts mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte trat unverkennbar der Geruch nach Blausäure auf; der Silberniederschlag wurde daher, nach dem Schmelzen, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt und nun das Chlor für sich allein bestimmt. Gefunden: 0,3176 Grm. AgCl entsprechend 0,0785 Grm. Cl oder 10,87 p.C. Chlor.

0,5757 Grm. derselben Substanz in gleicher Weise behandelt, lieferten 0,76 p.C. in Form von H_3N und 0,2466 Grm. AgCl entsprechend 0,06095 Grm. oder 10,59 p.C. Chlor.

0,7241 Grm. Substanz endlich verloren durch anhaltendes Erhitzen auf 95—100° C., wobei keine sichtbare Veränderung eintrat, 0,0384 an Gewicht entsprechend 5,30 p.C. Wasser.

Aus vorstehenden Zahlen berechnet sich für das aus ätherischer Lösung gefällte, im Vacuum getrocknete Chlorwasserstoff-Sanguinarin die Formel

1) $\text{Є}_{17}H_{17}N\Theta_5 . HCl$ oder $\text{Є}_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl + H_2\Theta = 351,46$.

Die Aufstellung enthält ausserdem die theoretischen Werthe für die Formeln

2) $\text{Є}_{17}H_{15}N\Theta_5 . HCl = 349,46$,
3) $2(\text{Є}_{16}H_{13}N\Theta_4 . HCl) + H_2\Theta = 656,92$,
4) $\text{Є}_{18}H_{17}N\Theta_4 . HCl + H_2\Theta = 365,46$,
5) $\text{Є}_{19}H_{15}N\Theta_4 . HCl + H_2\Theta = 375,46$.

---

alles Ammoniak zu verjagen und nun das Chlor aus saurer Lösung zu fällen.

Eine mit dem Rest der genannten Verbindung, nämlich mit 0,3532 Grm. Chlorwasserstoff-Sanguinarin, angestellte Analyse ergab nach der letzteren Methode 0,1478 Grm. Chlorsilber, entsprechend 10,34 p.C. Chlor. — Der Mehrbefund bei obigen Chlorbestimmungen ist wohl auf Rechnung relativ sehr kleiner Mengen von Chlor im Calciumcarbonat, in der Salpetersäure u. s. w. zu schreiben.

	Ber.					Gef.		
	1.	2.	3.	4.	5.			
Kohlenstoff . .	58,044	58,376	58,455	59,104	60,726	58,19	58,22	—
Wasserstoff . .	5,121	4,578	4,567	5,473	4,794	4,86	4,93	—
Stickstoff(volum)	3,983	4,006	4,262	3,831	3,729	4,64	—	—
Sauerstoff . . .	22,762	22,893	21,921	21,890	21,307	—	—	—
Chlor	10,089	10,147	10,796	9,703	9,444	10,87	10,59	10,34
	99,999	100,000	100,001	100,001	100,000			
Wasser in 100 Th. . .	5,121	5,150	2,740	4,906	4,794	5,30	—	—

Als ich obige 0,7241 Grm. Substanz, welche schon zur Wasserbestimmung gedient hatten, anhaltend auf 117° C. erhitzte, begann die erst ganz lockere Masse zu erweichen, es entwichen fortwährend Dämpfe von Chlorwasserstoff und die rückständige Substanz war, wie die nähere Untersuchung lehrte, vollständig verändertes Sanguinarin, chlorfrei, stickstoffhaltig. Weiteres siehe unten. Die totale Gewichtsabnahme betrug 0,1142 Grm. oder 15,77 p.C., der Mehrverlust also beim Erhitzen auf 117° C. statt auf 95° C.: 15,77 — 5,30 = 10,47 p.C., was sehr annähernd einem Molekül Chlorwasserstoff oder 10,374 p.C. entspricht.

Platinchloriddoppelsalz. In der Auflösung des (unter der Luftpumpe getrockneten) Chlorwasserstoff-Sanguinarins in absolutem Alkohol (1 : 1000) erzeugt ein Ueberschuss von Platinchlorid einen reichlichen flockigen, lichtorangegefärbten Niederschlag, der sich indess schlecht absetzt und unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen lässt. Er löst sich in kochendem Wasser merklich und färbt dieses orangegelb. Eine Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger concentrirter Essigsäure wird in der Hitze durch Platinchlorid nicht gefällt, beim Abkühlen erfolgt die Ausscheidung in amorphen körnigen Massen.

Die aus alkoholischer Lösung gefällte Verbindung wurde nach achtstündigem Stehen zunächst mit absolutem Alkohol, schliesslich mit Aether (worin sie ganz unlöslich) ausgewaschen und sodann im Vacuum getrocknet. — Die Elementaranalyse wurde wie bei der Chlorwasserstoffverbindung, jedoch ohne Ueberdecken mit chromsaurem Blei ausgeführt, sie ergab wohl aus diesem Grunde den Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch und

in der That konnte nachgewiesen werden, dass Chlorgas in die Kalilauge getreten war.

0,2850 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0841 Grm. $H_2Θ$, sowie 0,0544 Grm. Platin = 19,09 p.C.

0,2230 Grm. derselben Substanz verloren beim längeren Erhitzen auf 110° C. 0,0038 Grm. oder 1,70 p.C. Wasser. Erst bei höherer Temperatur entwichen merklich Chlorwasserstoffdämpfe, während die Masse sich aufblähte, schwarz und blasig wurde. Beim starken Glühen hinterblieben 0,0426 Grm., entsprechend 19,10 p.C. Platin.

Aus obigen Zahlen gelangt man zur Aufstellung der Formel:

$$2(Є_{17}H_{15}NΘ_4 . HCl . PtCl_2) + H_2Θ = 1024,64 \qquad (1)$$

für das im Vacuum getrocknete Platindoppelsalz, während demselben nach dem Trocknen bei 110° die normale Formel

$$Є_{17}H_{15}NΘ_4 . HCl . PtCl_2 = 503,32 \qquad (2)$$

zukommt.

Die Zusammenstellung enthält ausserdem noch die Zahlenwerthe für die Formeln:

$$Є_{18}H_{17}NΘ_4 . HCl . PtCl_2 = 517,32 \qquad (3)$$

und

$$Є_{19}H_{17}NΘ_4 . HCl . PtCl_2 = 529,33. \qquad (4)$$

	Ber.				Gef. (im Vacuum getrock.)	
	1.	2.	3.	4.		
Kohlenstoff . .	39,819	40,531	41,754	43,074	—	—
Wasserstoff . .	3,318	3,179	3,479	3,401	3,28	—
Stickstoff . . .	2,733	2,782	2,706	2,645	—	—
Sauerstoff . . .	14,054	12,716	12,371	12,091	—	—
Chlor	20,764	21,136	20,564	20,097	—	—
Platin	19,312	19,657	19,125	18,692	19,09	19,10
	100,000	100,001	99,999	100,000		
Wasser in 100 Th. . .	1,757	0	0	0	1,70	

Schiel's Analysen hatten ergeben für Sanguinarinplatinchlorid: 18,88; 21,69 und 17,35 p.C. Platin; für Chelerythrinplatinchlorid (bei 105° C. getrocknet): 18,05 p.C. Platin.

Platincyanürdoppelsalz. Zum Zwecke der Elementaranalyse wurde die klare wässrige verdünnte (1:350) Auflösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin kalt mit der mässig

concentrirten Auflösung von käuflichem krystallisirten Kaliumplatincyanür (dessen Analyse siehe unten) im Ueberschusse versetzt: der tief rothorange gefärbte, sehr schleimige, amorphe Niederschlag wurde direct aufs Filter gegeben, mit dem Aspirator bis zum völligen Verschwinden der Trübung durch Silberlösung mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das so dargestellte Doppelsalz ist frei von Chlor und von Kalium; es löst sich nicht merklich weder in Wasser noch in Alkohol und Aether. Aus seiner Lösung in der eben genügenden Menge concentrirter Essigsäure wird es durch Zusatz von Wasser vollständig wieder abgeschieden.

0,2099 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0396 p.C., entsprechend 18,87 p.C. Pt.

0,0830 Grm. derselben Substanz lieferten 0,1637 Grm. $ƟO_2$, 0,0289 Grm. $H_2Ɵ$ und 0,0156 p.C. Pt.

0,0667 Grm. wurden behufs der Cyanbestimmung in concentrirter Essigsäure gelöst, sofort mit überschüssigem, salpetersauren Silber versetzt und nun erwärmt. Da das Cyansilber auch bei starker Verdünnung der Lösung orange gefärbt blieb, so wurde es nach dem Auswaschen mit Ammoniak behandelt und aus dem nunmehr farblosen Filtrat durch Ansäuern mit Salpetersäure rein weiss abgeschieden: es gelang so, den Fehler zu vermeiden, welchen man nach v. d. Burg*) bei der Cyanbestimmung mit Silberlösung in ähnlichen Fällen begeht, denn das Cyansilber war weder durch Platin noch durch die organische Basis verunreinigt. Gefunden: 0,0292 Grm. Silber, entsprechend 10,54 p.C. ƟN.

0,1600 Grm. Substanz (zur Elementaranalyse bestimmt, die aber verunglückte) verloren bei 113—120° C. 0,0033 Grm. an Gewicht, entsprechend 2,06 p.C. Leider habe ich unterlassen, zu prüfen, ob ausser Wasser auch Cyanwasserstoff entweicht.

Für das im Vacuum getrocknete Platincyanürdoppelsalz ergibt sich sonach die Zusammensetzung:

1) $4(Ɵ_{17}H_{15}NƟ_4 . HCy . PtCy) + Ɵ_{17}H_{15}NƟ_4 . HCy = 2119,76.$

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 307.

Unzulässig sind die Formeln:

2) $C_{17}H_{15}NO_4 . HCy . PtCy = 448,94$.

3) $C_{18}H_{17}NO_4 . HCy . PtCy = 462,94$.

4) $C_{19}H_{17}NO_4 . HCy . PtCy = 474,94$.

	Ber.				Gef.	
	1.	2.	3.	4.		
Kohlenstoff . .	53,214	50,786	51,843	53,059	53,78	—
Wasserstoff . .	3,774	3,564	3,888	3,790	3,87	—
Stickstoff . . .	9,246	9,355	9,072	8,843	—	—
Sauerstoff . . .	15,096	14,256	13,825	13,475	—	—
Platin	18,670	22,039	21,372	20,832	18,80	18,87
	100,000	100,000	100,000	99,999		
Cyan in 100 Th.	11,039	11,583	11,233	10,949	10,54	—

Die beim scharfen Trocknen erfolgende Gewichtsabnahme liesse sich etwa durch den Austritt von 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Cyanwasserstoff erklären: $H_2O + HCy = 45$ oder 2,123 p.C.; gefunden: 2,06 p.C.

Um näheren Aufschluss über die so eigenthümliche Zusammensetzung (Sanguinarin $H)_5Pt_4Cy_6$ (sie hat Aehnlichkeit mit der von Quadrat für eine Reihe von Platincyanürdoppelsalzen aufgestellten Formel) zu erlangen, analysirte ich das verwendete Kaliumplatincyanür. Dasselbe bildete schwach gelblichweisse durchsichtige Krystalle von 2—3 Mm. Länge und war frei von Chlor und Schwefel: seine farblose wässrige Lösung reagirte neutral.

0,3917 Grm. dieser Substanz verloren bei 127° C. 0,0338 Grm. Wasser und wurden hierbei matt und lichtstrohgelb; nach dem Erkalten erschienen sie licht orangegelb; bei 188° C. nahm das Gewicht noch um 0,0010 Grm. ab (im Ganzen also um 0,0348 oder um 8,88 p.C.) und die Probe färbte sich grünlichgelb. Durch Zersetzen mit concentrirter Schwefelsäure und Behandeln des Glührückstandes mit kohlensaurem Ammoniak wurden erhalten 0,3516 Grm. $Pt + K_2SO_4$, wovon 0,1840 Grm. Pt und demnach 0,1676 Grm. K_2SO_4. Es berechnet sich daraus die Formel $KCy . PtCy + H_2O = 208,05$.

	Ber.	Gef.
Kalium . . .	18,798 p.C.	19,18 p.C.
Platin	47,556 „	46,92 „
Cyan	24,994 „	— „
Wasser	8,652 „	8,88 „

Die vorliegende Verbindung hat Analoga u. A. in dem Aethylplatincyanür:

$$C_2H_6Cy . PtCy + H_2O$$

und in dem Chininplatincyanür:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCy . PtCy + H_2O :$$

(bis jetzt war nur die Existenz der Verbindung $2(KCy . PtCy) + 3H_2O$ bekannt). Sie erklärt aber keineswegs die Complicirtheit der oben aufgestellten Formel für das Sanguinarinplatincyanür. — Der Grund für diese anomale Erscheinung musste daher in der Art der Ausfällung oder in anderen Umständen gesucht werden.

Erst kurz vor Schluss dieser Arbeit, als ich, durch qualitative Versuche mit dem Goldchloriddoppelsalz angeregt, dieselben auf den Platincyanürniederschlag ausdehnte, fand ich, dass unter besonderen Umständen der Niederschlag mit Kaliumplatincyanür wesentlich anders auftritt als in der oben beschriebenen Weise. Versetzt man nämlich die Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure noch heiss mit Kaliumplatincyanür, so erfüllt sich die erst klare Flüssigkeit beim Erkalten mit einem Haufwerk von mit dem blossen Auge wahrnehmbaren strohgelben Krystallen, welche unter dem Mikroskop als einfache dünne Nadeln sich zeigen.

Diesem zweiten Doppelsalze kommt höchst wahrscheinlich die normale Formel (2) zu, da die Gegenwart freier Schwefelsäure das Mitniederfallen von (Sanguinarin H) Cy verhindern dürfte. — Die Analyse konnte nicht mehr vorgenommen werden; jedenfalls aber spricht die Existenz eines zweiten, schon durch seine Farbe und Krystallisationsfähigkeit vom ersten so verschiedenen Doppelsalzes einigermassen für die Richtigkeit der angenommenen Formel 1.

Goldchloriddoppelsalz. a) Niederschlag aus neutraler Auflösung des Chlorwasserstoff-Sanguinarins. — Hauptsächlich in der Absicht, das aus dem Platinchloriddoppelsalze abgeleitete Molekulargewicht zu controliren (was bei dem hohen Atomgewicht des Goldes a priori mit annähernd doppelter Genauigkeit gelingen sollte), stellte ich dieses Doppelsalz zu wiederholten Malen aus alkoholischer, sowie aus wässriger

Lösung dar; das höchst eigenthümliche Resultat, welches sich aus den hierbei erhaltenen Zahlenwerthen ergab, findet eine genügende Erklärung einerseits durch die Kenntniss des Platincyanürdoppelsalzes, andererseits durch das Verhalten saurer Sanguinarinlösungen gegen Goldchlorid und durch die Reactionen des getrockneten Golddoppelsalzes selbst.

Erste Art der Darstellung (zweimal ausgeführt). In der alkoholischen Auflösung von Sanguinarin HCl entsteht bei Zusatz von überschüssigem Goldchlorid ein braunrother, schwerer, flockiger Niederschlag, der keine Andeutung von Krystallisation zeigt. Beim Auswaschen mit absolutem Alkohol wirkt dieser merklich lösend auf den Niederschlag ein, sobald alles Goldchlorid im Filtrate sich befindet. Das Auswaschen wurde daher mit Aether, worin der Niederschlag ganz unlöslich ist, vollendet; das Trocknen geschah bei Lichtabschluss im Vacuum über Schwefelsäure, wobei der Niederschlag entschieden missfarbiger wurde.

Das Golddoppelsalz, welches im feuchten Zustande sich vollständig in heisser concentrirter Essigsäure löst, besitzt nach dem Trocknen im Vacuum diese Eigenschaft nicht mehr vollständig *); ferner nimmt Aether daraus einen Stoff auf, welcher die Fluorescenz erregt und mit dem bei zu scharfem Trocknen des Chlorwasserstoff-Sanguinarins auftretenden Zersetzungsproducte hierin grosse Aehnlichkeit zeigt. Die Doppelverbindung muss sonach eine theilweise Zersetzung erlitten haben, was die folgenden Zahlen denn auch bestätigen.

Die Substanz aus dem Vacuum verliert bei 95—100° C. merklich an Gewicht (gegen 1/4 p.C.), hierbei entweicht aber schon deutlich Chlorwasserstoff; bei höherer Temperatur stösst die Masse ohne sonstige auffällige Veränderung reichlich Salzsäuredämpfe aus, schmilzt dann und wird schwarz, blasig.

0,3078 Grm. Substanz aus dem Vacuum gaben 0,0883 Grm. Gold, entsprechend 28,69 p.C.

0,2125 Grm. Substanz aus dem Vacuum gaben 0,0602 Grm. Gold, entsprechend 28,33 p.C.

*) Durch Behandlung der essigsauren Lösung mit Zink wird Sanguinarin mit allen seinen Eigenschaften regenerirt.

0,1740 Grm. Substanz, auf dem Schiffchen verbrannt, gaben 0,2312 Grm. $\text{C}\Theta_2$, 0,0422 $H_2\Theta$ und 0,0498 Grm. Au, entsprechend 36,24 p.C. C, 2,69 p.C. H und 28,62 p.C. Au.

0,1435 Grm., auf dem Schiffchen mit zuvor bei 115° C. ausgetrocknetem Silberoxyd überdeckt, lieferten 0,1968 Grm. $\text{C}\Theta_2$ und 0,0358 Grm. $H_2\Theta$, entsprechend 37,26 p.C. C und 2,77 p.C. H. (Bei dem Silber waren 10,8 p.C. vom Gewichte des Golddoppelsalzes an Chlor zurückgehalten worden).

0,1484 Grm. Substanz, mit 1 Grm. Kaliumcarbonat und $^1/_2$ Grm. Kaliumnitrat vermischt, werden von Wasser erst nach Alkoholzusatz benetzt; schon beim Erwärmen der Flüssigkeit schwärzt sich die Verbindung offenbar in Folge einer Reduction des Goldchlorids. Nach dem Eindampfen zur Trockene und Schmelzen wurden gefunden 0,0425 Grm. Au und 0,1162 Grm. AgCl, entsprechend 28,64 p.C. Au und 19,33 p.C. Cl.

0,1985 Grm. derselben Substanz, 2 Jahre nach ihrer Darstellung analysirt, lieferten beim Zusammenschmelzen mit 1,3 Grm. Natriumbicarbonat und 0,5 Grm. Kaliumnitrat (unter denselben Bedingungen wie oben), 0,1539 Grm. AgCl, entsprechend 19,17 p.C. Cl.

Die zweite Darstellung des Goldchloriddoppelsalzes geschah auf dieselbe Weise wie oben, nur in wässriger statt in alkoholischer Lösung. Da der feuchte Niederschlag in reinem Wasser sich merklich löst, so konnte das Auswaschen damit nur bis zu einem gewissen Punkte fortgesetzt werden; ich bewirkte dasselbe vorübergehend mit absolutem Alkohol, schliesslich mit Aether. Das Resultat der Analyse war dasselbe wie oben.

0,2122 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0603 Grm. Au = 28,54 p.C.

Das aufgefundene Verhältniss zwischen Gold und Chlor entspricht sehr annähernd 15 Atomen Chlor auf 4 Atome Gold, während beim normalen Goldchloriddoppelsalze 4 Atome Chlor auf 1 Atom Gold kommen müssen.

Der Analogie nach (vgl. die Formel des Platincyanürdoppelsalzes) würde dem Goldchloridniederschlag im feuchten, also unverändertem Zustande die Formel

$$4(C_{17}H_{15}NO_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}NO_4 . HCl,$$

welche auf 4 Atome Au 17 Atome Cl verlangt, zu geben sein; da derselbe aber beim Trocknen im Vacuum nachweislich eine Zersetzung erleidet, so erscheint es vielleicht gerechtfertigt anzunehmen, 1 Molekül Goldchlorid zerfalle in Goldchlorür und Chlor; letzteres, indem es auf 1 Molekül Chlorwasserstoff-Sanguinarin einwirke, veranlasse die Substitution von Wasserstoff und gleichzeitig den Austritt von Wasser und Salzsäure. Der Goldchloridniederschlag würde durch das Trocknen im Vacuum übergehen in ein Gemenge von Sanguinaringoldchlorid, Sanguinaringoldchlorür und einem Chlorsubstitutionsproduct des Sanguinarins nach der Formel:

$$[4(C_{17}H_{15}NO_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}NO_4 . HCl] - 2HCl - 2H_2O = 3(C_{17}H_{15}NO_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}NO_4 . HCl . AuCl + C_{17}H_{10}ClNO_2 = 2767,9 \quad (1)$$

Diese Formel entspricht wenigstens genügend den vorliegenden Zahlenwerthen, ist übrigens einer Umänderung fähig. Unzulässig sind dagegen die Formeln:

$$C_{17}H_{15}NO_4 . HCl . AuCl_3 = 635,84. \quad (2)$$

$$C_{19}H_{17}NO_4 . HCl . AuCl_3 = 661,84. \quad (3)$$

$$C_{21}H_{17}NO_4 . HCl . AuCl_3 = 685,84. \quad (4)$$

Die Formel 4 ist rein empirisch; sie widerspricht den Analysen der übrigen Sanguinarinverbindungen.

	Ber.				Gef.				
	1.	2.	3.	4.					
C	36,851	32,084	34,449	36,743	36,24	37,26	—	—	—
H	2,674	2,516	2,720	2,624	2,69	2,77	—	—	—
N	2,529	2,202	2,115	2,041	—	—	—	—	—
O	10,405	10,065	9,670	9,332	—	—	—	—	—
Au	28,325	30,825	29,614	28,578	28,69	28,33	28,62	28,64	28,54
Cl	19,217	22,307	21,431	20,681	19,33	19,17	—	—	—
	100,001	99,999	99,999	99,999					

b) Goldchloridniederschlag in saurer Lösung. — In der heissen Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure bringt Goldchlorid sofort einen lichtorangegelben flockigen Niederschlag hervor, welcher selbst bei Zusatz von Salzsäure und anhaltendem Kochen nicht verschwindet.

Unvollständig mit Wasser ausgewaschen, löst er sich un-

schwer in kochendem absoluten Alkohohl, sowie in heisser concentrirter Essigsäure mit gelber Farbe, daraus beim Erkalten sich vollständig in mikroskopischen Krystallen abscheidend. Weder Salzsäure noch Essigsäure vermögen für sich allein die Bildung eines von dem nach a) bereiteten verschiedenen Niederschlags zu bedingen. — In der alkoholischen Auflösung erfolgt erst nach mehreren Stunden unter dem Einfluss des zerstreuten Tageslichtes die Ausscheidung von metallischem Gold.

Quecksilberjodiddoppelsalz. a) Niederschlag aus neutraler Lösung. In der wässrigen Auflösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin entsteht auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid (3 Theile Quecksilberjodid auf 2 Theile Kaliumjodid) ein lebhaft rother voluminöser Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit sehr gut absetzt. Nach 24 stündigem Stehen mit Wasser bis zum Verschwinden der Silber- und Schwefelammoniumreaction ausgewaschen, erwies sich derselbe frei von Kalium. Im feuchten Zustande ist er in Wasser so unlöslich, dass dieses farblos von ihm abläuft; er ist vollständig amorph, löst sich in kalter Salzsäure nicht merklich und kann aus der heissen orangegelben Auflösung darin durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wieder abgeschieden werden. Durch Ammoniak wird er beim Kochen zersetzt, indem Sanguinarin frei gemacht wird. In Kaliumjodid ist er unlöslich; Ammoniumsulfid zerlegt ihn sofort unter Bildung von Schwefelquecksilber. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er zu einer ölartigen dunkelrothbraunen Masse, welche harzartig erstarrt; beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig. Salpetersäure von 1,20 löst ihn beim Erhitzen mit der dem Sanguinarin charakteristischen rothen Färbung.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol färbt er diesen gelblich; Zusatz von Wasser trübt diese Lösung schwach.

Der im Vacuum getrocknete Quecksilberjodidniederschlag verändert beim Erhitzen auf 100° sein Gewicht nicht; er ist unlöslich in Alkohol und concentrirter Essigsäure, und wird durch Zink in dieser Lösung nicht zersetzt. Leicht erfolgt die Zersetzung durch Erwärmen mit Schwefelammonium.

0,2036 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz wurden

auf dem Schiffchen mit scharf getrocknetem Silberoxyd überdeckt und bei vorgelegten Kupfer- und Silberspähnen vorsichtig verbrannt. Gefunden 0,1986 CO_2 und 0,0427 H_2O; in der Kalilauge war nach dem Ansäuern keine Reaction auf Jod wahrzunehmen; bei dem Silber waren 35 p.C. J zurückgehalten worden.

0,2384 Grm. Substanz, in ein Glaskügelchen eingeschmolzen und mit 1,4 Grm. Kaliumbichromat und 6 C.C. Salpetersäure von 1,4 in geschlossener Röhre 5 Stunden auf 100 bis 147° C. erhitzt, geben bei Zusatz von salpetersaurem Silber, Sättigen mit schwefliger Säure u. s. w. 0,1871 Grm. Jodsilber, entsprechend 42,41 p.C. J.

Daraus die Formel für das Quecksilberjodiddoppelsalz:

1) $4(C_{17}H_{15}NO_4 . HJ . HgJ_2) + C_{17}H_{15}NO_4 . HJ = 3941.$

Unbrauchbar ist:

2) $C_{17}H_{15}NO_4 . HJ . HgJ_2 = 879.$

	Ber. 1.	Ber. 2.	Gef.
Kohlenstoff . .	25,882	23,208	26,60
Wasserstoff . .	2,030	1,821	2,33
Stickstoff . . .	1,776	1,593	—
Sauerstoff . . .	8,120	7,281	—
Quecksilber . .	20,299	22,753	—
Jod	41,893	43,345	42,41
	100,000	100,001	

b) Niederschlag in saurer Lösung. — In der heissen Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure bringt Kaliumquecksilberjodid sofort einen aus in einander verwachsenen Prismen bestehenden Niederschlag hervor.

Die Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger concentrirter Essigsäure wird heiss von dem Reagens nicht gefällt; beim Erkalten aber scheiden sich unzählige orangegelbe Nadeln ab. — Wie beim Kaliumplatincyanür und Goldchlorid, so hat auch hier die Gegenwart freier Säure sowie die Art der Säure grossen Einfluss auf die Farbe und Textur, sowie höchst wahrscheinlich auch auf die Zusammensetzung des betreffenden Niederschlags, was bei späteren Untersuchungen zu beachten sein wird. — Bei der Platinchloridfällung konnte ein solcher Unterschied nicht wahrgenommen werden.

Schwefelsaures Sanguinarin. Der aus ätherischer Lösung des Alkaloids durch überschüssige Schwefelsäure erhaltene und mit Aether vollständig gewaschene Niederschlag löst sich in kaltem Wasser nicht reichlich; in dieser nicht gerade vollständig gesättigten, bei dicken Schichten rubinroth gefärbten, kalten Lösung erzeugt Alkohol keine Färbung, verdünnte (1 : 10) Schwefelsäure aber sofort einen starken voluminösen rothen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit nur noch orange gefärbt erscheint. Bringt man diesen Niederschlag aufs Filter, so löst Wasser, sobald der Ueberschuss von Schwefelsäure ins Filtrat gegangen ist, denselben mit Leichtigkeit auf. Die Schwefelsäure vermindert also seine Löslichkeit bedeutend. — Die Darstellung eines Sanguinarin-Thonerdealauns gelang nicht.

Reactionen des Sanguinarins und seiner Verbindungen.

Das aus Auflösungen seiner Salze durch kohlensäurefreie Alkalien gefällte Sanguinarin (Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak nicht), ist bei Anwendung überschüssigen Fällungsmittels weiss, amorph, in Wasser nicht merklich löslich, etwas löslich in heissem verdünnten Ammoniak.

Kohlensaure Alkalien geben einen lichten schmutzig orangegelben Niederschlag, der auch beim Kochen nicht weiss wird. Schwefelammonium fällt weiss. Kohlensaure Magnesia schlägt in der Kälte langsam, beim anhaltenden Kochen aber vollständig, das Sanguinarin aus der wässrigen Lösung seiner Chlorwasserstoffverbindung nieder.

Frisch gefällte Thonerde bleibt beim Kochen mit Chlorwasserstoff-Sanguinarin unverändert, farblos. Durch Bleiessig wird das Alkaloid aus seinen Auflösungen abgeschieden.

Aus der heissgesättigten Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt das Alkaloid in weissen warzenförmigen Krystallaggregaten oder auch in durchsichtigen Nadeln; die kaltgesättigte alkoholische Lösung enthält bei 17° C. in 390 Gewichtstheilen noch 1 Gewichtstheil Sanguinarin.

Die ätherischen Lösungen scheinen lange übersättigt zu bleiben, denn bei zwei in Glasröhren eingeschmolzenen Proben

erhielt ich erst nach wochenlangem Liegen Krystalle (weisse Warzen oder farblose, 1 Mm. lange Nadeln). Beim raschen Verdunsten der ätherischen Lösungen bleibt, wie schon Probst bemerkt, das Sanguinarin als terpentinartige klebrige Masse zurück; es erscheint hierin gleichsam überschmolzen, denn nach mehreren Tagen erfolgt die Umwandlung in warzenförmigen Massen. Uebergiesst man die vollständig durchsichtige terpentinartige Masse mit Alkohol von 98—99° Tr., so wird sie opak und zeigt ein dem durch Knochenasche getrübtem Glase ähnliches Verhalten im durchfallenden Lichte. Aus der Zusammensetzung des (aus ätherischer Lösung gefällten) Chlorwasserstoff-Sanguinarins ergibt sich durch Vergleich mit der Formel des aus Alkohol krystallisirten Alkaloids der Schluss, dass das Sanguinarin in der ätherischen Lösung als Hydrat enthalten sei und dass die Veränderung durch absoluten Alkohol auf einer Wasserentziehung beruhe.

Auch in Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Erdöläther ist das Sanguinarin löslich und ertheilt denselben mehr oder weniger die Eigenschaft violett zu fluoresciren, was ich zuerst bei den ätherischen Lösungen beobachtete und später an den alkoholischen Lösungen ebenfalls bemerkte. In dem Maasse, als das Alkaloid aus solchen Lösungen auskrystallisirt, nimmt auch deren Eigenschaft zu fluoresciren ab.

Das durch Ammoniak aus wässrigen Lösungen niedergeschlagene Sanguinarin wird leicht durch Schütteln mit Aether, Amylalkohol oder Erdöläther von diesen aufgenommen.

Die Auflösungen der Sanguinarinsalze zeigen die Erscheinung der Fluorescenz nicht in so auffälliger Weise, da ihre Fluorescenzfarbe grosse Aehnlichkeit mit der Farbe der Lösungen selbst hat. Leicht bemerkt man indess die rothe Fluorescenz beim Chlorwasserstoff-Sanguinarin sogar bei der Verdünnung 1 : 2000 mit Hülfe folgender Anordnung. Eine 200 Mm. lange Beobachtungsröhre mit planparallelen Deckplättchen, wie sie bei den Polarisationsversuchen mit Zuckerlösungen Anwendung findet, wird vollständig gefüllt und vertical gegen einen dunkeln Untergrund gerichtet, während das Tageslicht horizontal einfällt. Beim Hereinblicken von

Oben zeigt sich dann an der dem Lichte zugekehrten Seite die Fluorescenz ausnehmend schön. Dicke Schichten von Smalteglas nehmen die die fragliche Fluorescenz erregenden Strahlen nicht weg, während die im Innern der Lösung erregte Fluorescenzfarbe beim Betrachten durch dünnere Lagen desselben Glases sofort erlischt.

Das Sanguinarin bewirkt in seiner concentrirten alkoholischen oder ätherischen Auflösung so wenig wie in der wässrigen Lösung seiner Chlorwasserstoffverbindung bei 200 Mm. langer Schicht (im Ventzke-Soleil'schen Apparate) eine bemerkbare Drehung der Polarisationsebene.

Bezüglich der Absorptionserscheinungen zeigen die wässrigen Auflösungen des Chlorwasserstoff-Sanguinarins grosse Aehnlichkeit mit denen von Kaliumbichromat. Die rothen Strahlen werden bei jeder Concentration durchgelassen; bei dünner Schicht verschwindet Ultraviolett und Blau, bei dickerer Schicht auch noch ausserdem das Grün und Gelb. Eigentliche Absorptionsstreifen treten nicht auf. — Diese Versuche wurden auch quantitativ durchgeführt mit Lösungen S_1, S_3 und S_4, welche in 100 C.C.: 50 Mgrm. — 2,5 Mgrm. und 0,5 Mgrm. der im Vacuum getrockneten Chlorwasserstoff-Verbindung enthielten. Der Spectralapparat zeigte die Linien Nα bei 100°, Kβ bei 204—205, Liα bei 83—84°.

Der sichtbare Theil des Flammenspectrums erstreckte sich

bei S_1	und	200	Mm.	langer	Schicht von	75—100°.
„ „	„	100	„	„	„ „	75—105°.
„ „	„	50	„	„	„ „	75—110°.
„ S_3	„	200	„	„	„ „	75—127°.
„ „	„	100	„	„	„ „	75—136°.
„ S_4	„	200	„	„	„ „	75—170°.

Bei dieser letzten Beobachtung war die Grenze sehr verschwommen.

Die Salze des Sanguinarins sind meist in Aether unlöslich, was ihre Darstellung sehr bequem macht. Nur bei der Essigsäure ist diese Methode nicht anwendbar, da sie die Auflösung des essigsauren Sanguinarins in Aether vermittelt. — Interessant ist das Verhalten des Sanguinarins zur Benzoësäure.

Vermischt man beide in alkoholischer Lösung, so tritt die allen Sanguinarinverbindungen charakteristische orangegelbe Färbung nur sehr spärlich auf, selbst beim Kochen, ja sie verschwindet sogar vollständig bei Zusatz von Aether, welcher nunmehr die bekannte violette Fluorescenz zeigt. Beim Verdünnen der gelblichen alkoholischen Lösung mit Wasser färbt sich dieses tiefer, orange und ein Theil der überschüssigen Benzoësäure fällt ungefärbt nieder; durch Schütteln mit Aether lässt sich dieser Lösung kein Sanguinarin entziehen. Versetzt man die farblose alkohol-ätherische Lösung von Sanguinarin und Benzoësäure mit Wasser, so färbt sich die wässrige Schicht orangegelb.

Offenbar vermag die Benzoësäure in wässriger Lösung das Sanguinarin zu sättigen; diese Verbindung ist aber so locker, dass sie durch Aether vollständig, durch Alkohol zum Theil zerlegt wird.

Trockene Kohlensäure, sowie Schwefelwasserstoff bringen in der ätherischen Lösung von Sanguinarin keinen Niederschlag und keine Färbung hervor; die Existenz von kohlensaurem Sanguinarin erscheint indess möglich, denn beim Einleiten von sorgfältig gewaschener Kohlensäure in die alkoholische, durch Wasserzusatz eben getrübte Lösung des Alkaloids erhält man eine schwach orangegelbe Flüssigkeit, welche schon beim Stehen viel lichter, beim Kochen aber vollständig entfärbt wird und weisses Sanguinarin abscheidet.

Das Sanguinarin erweist sich in folgenden Fällen als starke Basis. Beim Kochen mit der wässrigen Auflösung von Ammoniumchlorid oder -nitrat macht es Ammoniak frei und bildet eine Verbindung (wahrscheinlich ein basisches Doppelsalz), welche bei Gegenwart eines genügenden Ueberschusses von Ammoniaksalz beim Erkalten der schwach orangegefärbten Lösung in wohlausgebildeten strohgelben Nadeln sich ausscheidet. Aus dieser neutralen Flüssigkeit nimmt Aether kein Sanguinarin auf; Salzsäure bringt in der Kälte die Krystalle nicht zum Verschwinden. In reinem Wasser ist diese Verbindung leicht löslich, während sie durch concentrirte Salzlösungen wieder ausgeschieden wird. Platincyanürkalium gibt damit sofort einen voluminösen orangegelben amorphen

Niederschlag, welcher aus heisser Essigsäure in gelben mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Goldchlorid fällt die heisse wässrige Lösung ebenfalls sofort; der orangegelbe amorphe Niederschlag löst sich in ziemlich viel concentrirter Essigsäure beim Erwärmen. — Aus allen diesen Reactionen geht hervor, dass diese krystallisirbare Verbindung nicht gewöhnliches Chlorwasserstoff-Sanguinarin sein kann; letzteres wird aus stark verdünnter Lösung (1 : 2000) durch festes Chlorammonium ebenfalls ausgesalzen, aber amorph, bräunlichroth, flockig.

Beim Kochen mit Chlorcalcium, salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer und Chlorkupfer wird durch Sanguinarin das Metalloxyd nicht abgeschieden, dagegen entstehen in allen diesen Fällen (und bei entsprechender Concentration der Lösungen) gut krystallisirende Verbindungen von gelber Farbe (voraussichtlich basische Doppelsalze).

Normale Doppelsalze werden erhalten beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid und Ferridcyankalium; dieselben sind orangegelb bis orangeroth und zum Theil krystallinisch.

Eine wässrige Auflösung von schwefelsaurem Sanguinarin wird durch eine geringe Menge frisch geglühter (mit Salzsäure gereinigter) Knochenkohle scheinbar nicht verändert; filtrirt man aber durch eine genügend (etwa 0,3 M.) hohe Schicht derselben, so entzieht dieselbe das Alkaloid so vollständig, dass die Flüssigkeit farblos abläuft und nur freie Schwefelsäure enthält; in der Kohle bleibt basisches Salz zurück; denn beim Behandeln der gegen 30 mal mit destillirtem Wasser ausgekochten Kohle mit ammoniakhaltigem Wasser trat die Schwefelsäurereaction wieder stark auf. — Auch thierische Haut (Schweinsblase) vermag verdünnten Lösungen von Chlorwasserstoff-Sanguinarin das Alkaloid vollständig zu entziehen.

Um den Grad der Empfindlichkeit verschiedener Reagentien gegen Sanguinarinsalze zu prüfen, bereitete ich 4 Lösungen: S_1, S_2, S_3 und S_4, welche in 100 C.C. 50 Mgrm. — 12,5 Mgrm. — 2,5 Mgrm. und 0,5 Mgrm. von dem im Vacuum getrockneten Chlorwasserstoff-Sanguinarin enthielten. Verwendet

wurden je 1 bis 5 C.C. dieser Lösungen; die vierte Verdünnung wird nur noch durch Ammoniak angezeigt und ist beinahe ungefärbt, während S_1 die Farbe gesättigter Auflösungen von Kaliumbichromat hat. S_3 schmeckt noch merklich bitter.

1) Ammoniak trübt S_2 sofort und macht es opalisiren; nach wenigen Minuten kommen, namentlich beim Bewegen, weisse Flocken zum Vorschein, welche beim Schütteln mit Aether leicht von diesem aufgenommen werden und denselben deutlich fluoresciren machen. — S_3 erscheint nach 15 Minuten durch eine Unzahl kleiner Flocken getrübt; für die Fluorescenz liegt hier die Grenze der Wahrnehmung bei Schichten von nur circa 20 Mm. Länge. — S_4 lässt erst nach 30 Minuten spärliche gelatinöse Flöckchen erkennen. — Sanguinarin wird also noch aus wässrigen Lösungen abgeschieden, welche $^1/_{200000}$ ihres Gewichts Sanguinarin enthalten.

2) Goldchlorid fällt S_1 sofort reichlich, trübt S_2, namentlich bei Anwendung einer nur eben genügenden Menge von Goldchlorid, sogleich; bei S_3 entstehen erst nach 30 Minuten spärliche Flocken.

3) Platinchlorid erzeugt in S_2 beim Umschütteln sofort orangegelbe Flocken; in S_3 erst nach 5 Minuten spärliche Ausscheidung.

4) Kaliumplatincyanür fällt S_1 reichlich (das Filtrat scheidet auch bei längerem Stehen Nichts mehr ab); gibt mit S_2 nach 15 Minuten deutliche Flöckchen und trübt eben noch S_3.

5) Kaliumquecksilberjodid trübt S_2 und S_3 sofort; mit S_2 bildet es nach 15 Minuten ziegelrothe Flocken; in S_3 entsteht erst nach 2 Stunden ein feinvertheilter fleischrother Niederschlag.

6) Kaliumzinkjodid fällt aus S_1 sofort schmutzig orangegelbe Flocken, aus S_2 erst nach 20 Minuten.

7) Phosphormolybdänsäure, in Ueberschuss angewandt, giebt mit S_1 reichliche bräunlich rothe Fällung, mit S_2 sofort orangefarbige Trübung, mit S_3 schwache gelbliche Trübung.

8) Kaliumbichromat fällt S_1 und S_2 sofort flockig; S_3 zeigt schon nach 2 Minuten orangerothe Flöckchen.

9) Kaliumchromat entfärbt S_2 sofort und giebt eine rein gelbe Trübung.

10) Pikrinsäure (1 Th. in 100 Th. Wasser) erzeugt in S_2, namentlich bei Ueberschuss von Pikrinsäure, sofort einen lichtgelben feinkörnigen Niederschlag; in S_3 nach 1 Minute eine krystallinische schwache Ausscheidung.

11) Jod in Jodkalium erzeugt in S_1 sofort einen braunrothen, zusammenhängenden Niederschlag; mit S_2 starke, mit S_3 schwache Trübung.

12) Tannin (frisch bereitete wässrige Lösung) fällt S_1 nicht sofort; erst nach einigen Minuten entsteht beim Schütteln eine Trübung.

13) Leimlösung (frisch bereitet) fällt S_1 nicht.

Zersetzungen des Sanguinarins.

Bei der trockenen Destillation entweichen alkalische, an Basen der Anilinreihe erinnernde Dämpfe; im Rückstande bleibt blasige Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich erst gelbroth, beim Erwärmen grünlich braun bis dunkelgrau unter vollständiger Zersetzung des Alkaloids.

Salpetersäure (selbst rothe rauchende) zerstört die Basis nur schwierig; die tiefblutrothe Färbung, welche anfänglich auftritt, macht beim Kochen und Abdampfen einer gelbrothen Platz; es entsteht eine krystallisirbare Nitrosäure, welche weder die Reactionen der Pikrinsäure, noch die der Styphninsäure, Aloëtinsäure oder Chrysamminsäure zeigt. *)

Chlorgas, mit unterchlorigsaurem Natron gewaschen, bewirkt in der wässrigen Auflösung von schwefelsaurem oder Chlorwasserstoff-Sanguinarin die Ausscheidung eines orangegelben voluminösen Niederschlags; das gelbliche Filtrat reagirt stark sauer und entwickelt beim Kochen mit Natronlauge deutlich Ammoniak. Das feste Product der Einwirkung von Chlorgas löst sich wenig, mit schwach gelber Farbe in

*) Bei dieser sowie bei der folgenden Reaction treten möglicher Weise dieselben Umsetzungsproducte auf wie bei Morphin. — Vorläufige Versuche, das Morphin durch beschränkte Oxydation in Sanguinarin überzuführen, schlugen fehl.

Wasser und ertheilt diesem einen eigenthümlichen adstringirenden Geschmack und neutrale Reaction. Es ist nach dem Trocknen bei 100° bräunlich gelb, porös, giebt beim Erhitzen reichlich Salzsäure und hinterlässt viel blasige Kohle. Auch auf andere Weise kann Chlor nachgewiesen werden. Das Chlorderivat enthält ferner Stickstoff; seine wässrige Lösung färbt sich tiefer auf Zusatz von Alkalien und wird wieder licht beim Ansäuern. Aether färbt sich beim Schütteln mit der reinen wässrigen Lösung gelb, nach Ammoniakzusatz aber nicht mehr. Das Zersetzungsproduct scheint demnach den Charakter einer schwachen Säure zu besitzen. — Durch Natriumamalgam konnte weder in saurer noch in alkalischer Lösung Sanguinarin regenerirt werden.

Kaliumbichromat bewirkt in heisser essigsaurer Lösung sehr schnell die Oxydation des Sanguinarins.

Kaliumpermanganat erzeugt in der Auflösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin einen flockigen rothen Niederschlag, der sich aber bald zersetzt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure tritt sofortige Oxydation und Entfärbung ein.

Beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Natronlauge wird Sanguinarin rasch zersetzt; es tritt kein Ammoniak auf und das alkalische Filtrat ist farblos.

Unter denselben Umständen entwickelt Morphin reichlich Ammoniak und liefert ein lichtorangegelbes Filtrat, das vielleicht das Morphetin von Marchand enthält.

In der ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber bewirkt Sanguinarin beim Kochen und Stehenlassen keine Veränderung.

Erhitzt man das aus ätherischer Lösung gefällte Chlorwasserstoff-Sanguinarin längere Zeit wenig über 100° C., so erfolgt eine tiefgreifende Zersetzung. Die erst lebhaft rothe Masse färbt sich braunroth, beginnt zu erweichen und entwickelt fortwährend Salzsäure. Der Rückstand löst sich nicht mehr in Wasser; er enthält hauptsächlich einen in concentrirter Essigsäure mit orangerother Farbe löslichen, daraus durch Wasser fällbaren chlorfreien Körper, welcher sich in Aether unvollständig löst und demselben die Eigenschaft, schön blau zu fluoresciren ertheilt; nebenbei entsteht ein anderer

Körper, dessen Lösung in Natriumcarbonat licht carminroth gefärbt ist.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Chlorwasserstoff-Sanguinarin, wenn man seine wässrige Lösung mit einem Ueberschusse gewöhnlicher Salzsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 150° C. erhitzt; es scheidet sich ein röthlich brauner pulvriger Körper ab, der in Wasser unlöslich ist, aber mit Ammoniak eine tiefbraune Lösung liefert, aus der er beim Ansäuern wieder ausfällt. — Viel langsamer erfolgt die Zersetzung beim Verdunsten stark angesäuerter Auflösungen von Chlorwasserstoff-Sanguinarin.

Durch längeres Kochen mit gesättigtem Barytwasser gelang es nicht, aus schwefelsaurem Sanguinarin einen neuen Körper abzuspalten. Im zugeschmolzenen Rohre dagegen erhält man durch stundenlanges Erhitzen auf 150° eine tiefer gehende Wirkung.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung und Zink (am besten Zinkstaub) treten ammoniakalische Dämpfe auf, das Sanguinarin verschwindet, denn die Flüssigkeit wird beim Ansäuern nicht mehr roth. Es hat sich ein neuer Körper gebildet, dessen farblose alkoholische Lösung rein blau fluorescirt; beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure entsteht eine farblose herrlich violett fluorescirende Flüssigkeit, in welcher Goldchlorid nach einiger Zeit einen flockigen licht orangegelben Niederschlag erzeugt. Der neue Körper, vermuthlich ein Alkaloid, wird aus seinen sauren Auflösungen durch Ammoniak gefällt und beim Schütteln mit Aether von diesem aufgenommen.

Aus dem oben Angeführten hebe ich zum Schluss als Hauptresultate hervor:

1) Dem Sanguinarin kommt keine der bis jetzt aufgestellten Formeln, sondern die neue: $\mathrm{C_{17}H_{15}NO_4}$ zu;

2) Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk liefert bei Sanguinarin und seinen Verbindungen ungenügende Resultate;

3) Die in neutralen Lösungen der Sanguinarinsalze erzeugten Niederschläge mit Kaliumplatincyanür, Kaliumqueck-

silberjodid und Goldchlorid eignen sich nicht zur Feststellung des Molekulargewichts.

4) Das durch Reductionsmittel aus dem Sanguinarin entstehende Alkaloid ist verschieden von Morphin, dessen Formel: $C_{17}H_{19}NO_3$ von der des Sanguinarins nur um $H_4 - O = H_6 - H_2O$ differirt und das Sanguinarin als Oxymorphin minus H_4 erscheinen lässt. —

Vielleicht ergiebt sich ein näherer Zusammenhang zwischen Sanguinarin und Chelidonin, welche um die Elemente von Wasserstoff und Cyan sich unterscheiden, man mag die Formel des Chelidonins annehmen zu $C_{19}H_{17}N_3O_3$ oder zu $C_{19}H_{19}N_3O_3$.

LV.

Ueber das Luteïn.

Mit diesem Namen bezeichnet Thudichum (Proceed. Roy. Soc. 17, No. 608, p. 253.) einen bis jetzt noch nicht beschriebenen krystallisirbaren gelben Farbstoff, der sich sowohl in Thieren wie in Pflanzen findet. Man traf ihn in den *corpor. lut.* der Ovarien von Säugethieren, im Blutserum, in den Zellen des Fettgewebes, in dem gelben Fett der Butter und anomal in Eierstockgeschwülsten, Cysten und serösen Ergüssen, ferner regelmässig im Eidotter der eierlegenden Thiere. Im Pflanzenreich beobachtete man ihn im Maissaamen, in Schaalen und Fleisch von Früchten wie Anatto (Orlean), in der Mohrrübe, in den Staubfäden und Blumenblättern vieler Blüthen.

Das Luteïn löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, sowie in eiweisshaltigen Flüssigkeiten, mit gelber Farbe, nur die concentrirte Chloroformlösung ist orangeroth. Das Spectrum dieser Lösungen zeichnet sich aus durch 3 Absorptionslinien im Blau, Indigo und Violett.

Die Krystalle des Luteïns erscheinen mikrokopisch als rhombische Tafeln, meist übereinander gelagert und gelb, wenn dünn, orangeroth, wenn dick. Sie werden durch Salpetersäure vorübergehend blau, dann wieder gelb. Ihre

Lösung in Weingeist wird nur durch essigsaures Quecksilber sogleich und vollständig gelb gefällt, durch Quecksilbernitrat ebenfalls, aber der gelbe Niederschlag wird bald weiss.

Das Luteïn hat grosse Verwandtschaft zu Fetten und zu Albumin und lässt sich nur schwer davon trennen; aus *corpor. lut.* oder Eidotter ausgezogen löst sich mit ihm stets ein öliges Fett, welches phosphorhaltig ist. Es findet sich abgelagert in Körnchen, die mit dem Wachsthum immer breiter und dunkler werden.

Nicht alle gelben Thier- oder Pflanzenfarbstoffe besitzen das Spectrum des Luteïns; identisch damit hat der Vf. nur gefunden die Auszüge folgender Pflanzen: Staubfäden von Saffran, Blumen von *Helianth. ann.* und *macrophyll.*, *Leontod. tarax.*, *Gazania eleg.*, *Marigold* (*Calendula* oder *Caltha*?), *Hyper. oblong.*, *Acac. lepr.*, *Galphim. spl.*, *Stigmatoph. cil.*, *Lankest eleg.*, *Allamanda Hondsonii* und *nerif.*, *Colutea frut.*, *Tagetes luc.* und *pum.*, *Schkuhria atrov.*, *Diplot. tenuif.*, *Virgil. sylv.*, *Oenoth. grandifl.*, *Verbasc. phlom.*, *Chrysops. vill.*, *Helen. autumn.*, *Obelisc. pina.*, *Heliops. laev.*, *Berberis Darw.*, *Solidago serot.*, *Ruta grav.*, *Melil. eleg.*, *Medic. eleg.*, *Dauc. car.*, *Zea Mays*, Beeren von *Anatto*, *Aspar.*, *Physalis Alkek.*, *Solan. dulc.* und *capsic.*, *Cymoph. bet.*, *Crataeg.*, *Crus galli*, *Pyrus aria.* Inzwischen waren bei einigen dieser Extracte nur 2 Absorptionslinien bemerkbar. Dasselbe fand bei Uransalzen statt, aber in ganz anderer Weise.

Gelbe Lösungen mit 1 Absorptionsstreifen in Blau gaben Gelbholz, die Blumen von *Calceolar.* und die gelben Stuhlentleerungen von Säuglingen.

Spectra mit völliger Vernichtung des Blaus lieferten Rhamnin, Luteolin, Quercitrin, Curcuma, Purree, Pikrin und die Extracte von *Coreops. lanc.*, *Helichrys. bract.*, *Viola lutea*, *Arac. decass.*, *Helianth. macroph.*, *Berb. Darw.* (?) und *Gnaphal. foetid.*

Luteïn ist ganz verschieden von Hämatoïdin und Cholophäin (Bilirubin); das von Städeler und Holm beschriebene Hämatoïdin ist nichts anderes als Luteïn und das Hämatoïdin Robin's, Riche's und Mercier's ist nichts als Bilirubin.

Hämatoïdin betrachtet der Vf. als eine noch unbestimmte chemische Substanz.

LVI.

Branntwein aus Rennthierflechte.

Auf seine vorläufigen Untersuchungen (dies. Journ. **104**, 441) gestützt, hat Stenberg im Laufe des verflossenen Jahres die Branntweinbereitung aus Rennthierflechte (*Cladonia rangif.*) im Grossen zu betreiben versucht und berichtet darüber in einer kleinen Monographie: Om tillverkning af lafbränvin. Stockh. 1868.

Er verbreitet sich in diesem Schriftchen über Vorkommen, Einsammlung, Trocknen etc. des Materials, die Darstellung der Maische daraus, Gährungsverlauf, Ausbeute an Weingeist, dessen Eigenschaften, sowie der der Schlempe und giebt ein Journal des Fabrikbetriebs vom 26. Juni bis 14. August und eine durch Zeichnungen erläuterte Beschreibung der Anlage seiner Fabrik. Wir verweisen den sich besonders dafür Interessirenden auf das Original und entnehmen diesem nur einige Einzelnheiten.

Die Umwandlung der Cellulose der Flechte bewirkt der Vf. durch 7 p.C. des unreinen oder 10 p.C. des trocknen und reinen Materials an Salzsäure von 1,165 spec. Gew. Bei dieser Gelegenheit bespricht er den jetzt fast stets in dieser Säure anzutreffenden Arsengehalt, welcher wegen der Verwendung des Destillationsrückstands Beachtung verdient. Er kommt nach einer Berechnung zu dem Resultat, dass derselbe in der factischen Verdünnung, in welcher er sich in der Schlempe befindet, keine Besorgniss erregen darf.

In Bezug auf die Neutralisirung der Säure hat sich der Vf. der Kreide bedient, empfiehlt aber lieber kohlensaures Natron, welches dem die Schlempe verzehrenden Vieh ein angemesseneres, sogar nothwendiges Salz darbietet.

Die Concentration der Maische konnte nur bis 5 p.C. Zuckergehalt betragen, wenn die Gährung gut vor sich gehen sollte, in der gewöhnlichen Getreidemaische beträgt sie 12—14 p.C. Da nun die Gährungszeit der ersteren ebenso lange dauert als die der letzteren, so ergiebt sich für erstere die Nothwendigkeit einer viel geräumigeren Fabrikanlage für die Erzielung gleicher Menge Product.

Von der wirklich vorhandenen Menge Traubenzucker wurden $^7/_{10}$ — $^8/_{10}$ in Weingeist umgewandelt. Der Vf. destillirte denselben als 50procentig und brauchte dazu natürlich wegen der grossen Verdünnung der Maische mehr Zeit als bei der Maische aus Getreide oder Kartoffeln, also auch mehr Brennmaterial, nämlich 75—80 p.C. mehr.

Der Geschmack des erzeugten Branntweins erinnert in der Regel an Genevre und dies kommt daher, weil die Rennthierflechte stets mit etwas Nadeln, Zweigen und Zapfen von Fichten verunreinigt ist. Hat man sie davon ganz befreit, so hat der aus ihr dargestellte Branntwein einen schwach mandelartigen Geschmack.

Das nebenher entstehende Fuselöl scheint ganz verschieden zu sein von dem des Getreides und der Kartoffeln, denn es hat nicht dessen widrigen Geruch und Geschmack. Mit Holzkohle lässt es sich vollkommen entfernen.

Zur Essigsäure-Bereitung hat der Vf. grössere Mengen verwendet und die gewonnene Säure recht gut befunden.

Es versteht sich von selbst, dass von einer Einführung in den Gewerbebetrieb mit volkswirthschaftlichem Nutzen nur für Schweden oder andere nordische Länder die Rede sein kann, wo die Rennthierflechte in so grosser Menge vorkommt. (In seiner kleinen Campagne nahm der Vf. 87975 Pfund in Arbeit.) Aber hier verdient sie auch Beachtung, sei es auch nur, um von der in gewissen Zeiten der Theurung so unheilvollen Verwüstung von Getreide und Kartoffeln abzulenken. Es sind auch schon in verschiedenen Theilen von Schweden Branntweinbrennereien aus Rennthierflechte in voller Thätigkeit.

LVII.

Ueber Säuren der Milchsäure-Reihe.

1) Synthese neuer Glieder.

Frankland und **Duppa** haben die Vorstellungen über den innern Bau jener Säuren wesentlich auf synthetischem Wege zu klären gesucht und daher im Allgemeinen verschie-

dene Glieder dieser Reihe aus den oxalsauren Aetherarten zu gewinnen versucht, indem sie 1 At. Sauerstoff durch 2 At. einwerthiger Alkoholradicale ersetzten, z. B. so:

$$\underbrace{C_2\left\{\begin{array}{l}O\\OH\\\hline O\\OH\end{array}\right.}_{\text{Oxalsäure}}\qquad\underbrace{C_2\left\{\begin{array}{l}(CH_3)_2\\OH\\\hline O\\OH\end{array}\right.}_{\text{Dimethoxalsäure}}$$

Auf diese Weise ging die zweibasige Oxalsäure in eine einbasige Säure der Milchsäurereihe über.

Diese Art Substitution lässt sich leicht bewerkstelligen durch Einwirkung der Zink-Alkoholradicale auf die ätherischen Lösungen der oxalsauren Aetherarten, die in der Regel so eingeleitet wurde, dass man das Jodid des Alkoholradicals mit der oxalsauren Aetherart und viel Zinkgranalien erwärmte (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 28—80).

Das Resultat ihrer Untersuchungen fassen die Vff. in folgenden Sätzen zusammen:

1) Alle Säuren der Milchsäure-Reihe sind wesentlich einbasig, und zwar von viererlei Art: normale, secundäre, normal C_nH_{2n}-haltige und secundär C_nH_{2n}-haltige. Jede derselben hat ihre eignen Aetherreihen, in denen der Wasserstoff des Hydroxyls im positiven Bestandtheil der Säure durch ein positives oder negatives organisches Radical ersetzt ist.

2) Die normalen Säuren leiten sich von der Oxalsäure ab und zwar durch Vertretung eines Sauerstoffatoms entweder durch 2 At. H oder durch 1 At. H und 1 At. eines Alkoholradicals.

3) Die secundären entstehen aus Oxalsäure durch Vertretung eines Sauerstoffatoms durch 2 At. eines einwerthigen Alkoholradicals.

4) Die C_nH_{2n}-haltigen haben dieselbe Bildungsart wie die vorigen, nur mit dem Unterschied, dass zwischen den beiden halben Oxatyl-Molekülen noch ein C_nH_{2n}-Radical (zweiwerthiges) eingeschoben ist.

5) Die Beziehung der Milchsäurereihe zur Essigsäurereihe ist die von Kolbe hervorgehobene: durch Wasserstoffersatz an der Stelle des Hydroxyls, Aethoxyls etc. in dem

positiven Radical einer Milchsäure wird diese in ein Glied der Essigsäurereihe verwandelt.

6) Ebenso einfach ist die Beziehung zur Acrylreihe, sie veranschaulicht sich in dem Schema:

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}C(CH_3)HHO \\ COHO\end{matrix}\right.}_{\text{Milchsäure}} \qquad \underbrace{\left\{\begin{matrix}C(CH_2)H \\ COHO\end{matrix}\right.}_{\text{Acrylsäure}}$$

A. *Diäthoxalsäure.* Wenn die Mischung von Oxaläther und Zinkäthyl zuerst bis 70°, dann auf 100° C. erwärmt ist, so giebt die gelbliche ölige Flüssigkeit bei 130° C. kein Destillat. Setzt man Wasser hinzu, so entweichen Ströme von Aethylwasserstoff und bei nachheriger Destillation erhält man schwachen Weingeist, mit einem öligen Aether gemischt. Letzterer hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}O_3$, ist also isomer mit dem Aether der Leucinsäure und wird von den Vff. der Aether der Diäthoxalsäure genannt. Die Reaction bei dieser Bildung ist folgende:

$$\underbrace{\begin{matrix}CO(C_2H_5O) \\ CO(C_2H_5O)\end{matrix}}_{\text{Oxaläther}} + \underbrace{2(Zn(C_2H_5)_2)}_{\text{Zinkäthyl}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5) \\ CO(C_2H_5)O\end{matrix}\right.}_{\text{Zinkmonäthyldiäthoxalsaurer Aether}} + \underbrace{\begin{matrix}ZnC_2H_5 \\ C_2H_5O\end{matrix}}_{\text{Zinkäthyläthylat}}.$$

$$\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5) \\ CO(C_2H_5)O\end{matrix}\right. + 2H_2O = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)_2HO \\ CO(C_2H_5O)\end{matrix}\right.}_{\text{Diäthoxalsaurer Aether}} + \underbrace{ZnH_2O_2}_{\text{Zinkoxydhydrat}} + \underbrace{C_2H_5H}_{\text{Aethylwasserstoff}}.$$

Die Verbindung zinkmonäthyl-diäthoxalsaurer Aether konnte nicht isolirt werden, sie existirt aber, wie unten gezeigt werden wird.

Der *diäthoxalsaure Aether* ist farblos, durchsichtig, etwas ölig, von durchdringend ätherischem Geruch und scharfem Geschmack. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Spec. Gew. 0,9613 bei 18,7° C. Siedepunkt 175° C. Dampfdichte 5,24 (berechnet 2 Vol. 5,528). Unzersetzt flüchtig.

Wird zu demselben (innerhalb einer Frostmischung) Zinkäthyl geträufelt, so zischt jeder Tropfen, es entweichen Ströme Aethylhydrür und die Mischung erstarrt zu einer zähen weissen Masse, die bei 100° C. von neuem Ströme von Gas aushaucht

und zu einer pechartigen Substanz erstarrt. Wird die weisse Masse mit Wasser behandelt, so braust sie auf und scheidet Zinkoxydhydrat ab. Quantitative Versuche lehrten, dass die Reaction nach der Gleichung verläuft

$$\frac{C(C_2H_5)HO}{CO(C_2H_5O)} + Zn(C_2H_5)_2 = \frac{C(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5)}{CO(C_2H_5O)} + C_2H_6.$$

Zinkäthyl-diäthoxalsaures Aethyloxyd ist farblos, klebrig, löslich in Aether, zersetzt sich mit Wasser in der oben angeführten Weise und absorbirt begierig Sauerstoff und Jod.

Diäthoxalsaurer Amyläther, $C_{11}H_{22}O_3$, wurde dargestellt durch Behandlung eines Gemisches von Jodäthyl und oxalsaurem Amyläther durch Zink. Er ist farblos, ölig, von etwas fuseligem Geruch, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist und Aether. Spec. Gew. 0,93227 bei 13° C. Siedepunkt 225°. Dampfdichte 6,74 (ber. 6,97). Er kann weder durch den Siedepunkt noch durch das spec. Gew. von dem ihm isomeren äthylamylhydroxalsauren Aether unterschieden werden, aber sofort durch die Zersetzungsproducte mit Kali.

Diäthoxalsaurer Baryt, aus dem Aether durch Barythydrat dargestellt, ist sehr leicht löslich und krystallisirt $C_{12}H_{22}BaO_6$. Man kann aus ihm durch Zersetzen mittelst Schwefelsäure und Schütteln mit Aether die freie Säure darstellen.

Diäthoxalsäure krystallisirt aus Aether in glänzenden Prismen, die im Vacuo getrocknet aus $C_6H_{12}O_3 = \begin{cases} C(C_2H_5)HO \\ COHO \end{cases}$ bestehen. Sie lösen sich leicht in Alkohol oder Aether, etwas weniger in Wasser. Aus letzterem mit etwas Schwefelsäure vermischt, scheiden sie sich in prächtigen grossen schiefen Prismen aus. Sie fühlen sich fettig an, schmelzen bei 74,5° C., sublimiren dabei langsam und zersetzen sich unter ihrem Kochpunkt. Sie schmecken sauer, röthen Lakmus stark, treiben Kohlensäure aus und bilden eine Reihe Salze, die alle in Wasser sich lösen.

Das *Silbersalz*, $C_6H_{11}AgO_3 + {}^1/_2H_2O$, bildet glänzende, von einem Mittelpunkt ausstrahlende Nadeln.

Das *Kupfersalz* trocknet zu einer grünen gummiartigen Masse ein.

Das *Zinksalz* bildet perlglänzende in etwa 300 Th. Wasser von 16° C. lösliche Blätter, die sehr leicht in Jodzinklösung aufgenommen werden.

B. *Dimethoxalsäure*, aus ihrem Barytsalz abgeschieden, aus Aether krystallisirt, giebt leicht grosse schöne Prismen, die bei 75,7° C. schmelzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig, bei 50° leicht sublimiren und bei 212° C. kochen, unverändert destillirend. Zusammensetzung $C_4H_8O_3$ $= \begin{cases} C(CH_3)_2HO \\ COHO \end{cases}$.

Das *Barytsalz*, $C_8H_{14}BaO_6$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, fast nicht in Aether sich lösen und nach frischer Butter riechen.

Das *Silbersalz* scheidet sich in perlglänzenden Blättern, $C_4H_7AgO_3$, aus. Die Säure ist isomer mit Städeler's Acetonsäure, Würtz's Butylactinsäure und Friedel-Machuca's Oxybuttersäure.

Die Einwirkung des Zinks auf ein Gemisch von Aethyljodid und oxalsauren Methyläther lieferte eine ölartige Flüssigkeit, sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich, von 0,9896 spec. Gew. bei 16,5° C. und 165° C. Siedepunkt und von der Zusammensetzung des *diäthoxalsauren Methyloxyds*, $C_7H_{14}O_3$. Dieselbe gab durch Baryt zersetzt eine schöne krystallisirbare Säure von der Form und Eigenschaften der Diäthoxalsäure, aber die Vff. tragen Bedenken, sie mit letzterer zu identificiren, weil das Silbersalz derselben wasserfrei und in etwas anderer Gestalt krystallisirt.

C. *Aethylmethoxalsäure* entsteht, wenn Zink mit Jodäthyl, Jodmethyl und Oxaläther digerirt wird, und zwar bildet sich der betreffende Aethyläther fast ohne eine Beimengung der Diäth- und Dimethoxalsäure-Verbindung, entsprechend der Gleichung

$$\underbrace{\begin{cases} CO(C_2H_5O) \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}}_{\text{Oxaläther}} + 4Zn + 2C_2H_5J + 2CH_3J = \underbrace{\begin{cases} C(C_2H_5)(CH_3)(OZnCH_3) \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}}_{\text{Zinkmethyl-Aethmethoxalsaures Aethyl}} +$$

$$2ZnJ_2 + ZnC_2H_5(C_2H_5O).$$

$$\begin{cases} C(C_2H_5)(CH_3)(OZnCH_3) \\ CO(C_2H_5O) \end{cases} + 2H_2O = \underbrace{\begin{cases} C(C_2H_5)(CH_3)HO \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}}_{\text{Aethmethoxalsaurer Aether}} + CH_4 + Zn(HO)_2.$$

Aber das Zinkoxyd scheint einen Antheil desselben bei der Abdestillation zu zersetzen und daher enthält der Rückstand äthylmethoxalsaures Zink.

Der *äthylmethoxalsaure Aethyläther* ist farblos, beweglich, riecht wie der Oxaläther, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Siedepunkt 165,5° C. Dampfdichte 4,98 (ber. für 2 Vol. 5,04). Spec. Gew. 0,9768 bei 13° C. Er wird leicht durch Alkalien und Baryt zersetzt.

Das *Barytsalz*, $C_{10}H_{18}BaO_6$, krystallisirt in schön strahligen Massen von Seidenglanz und ist leicht in Wasser löslich. Durch Schwefelsäure zersetzt giebt es

Aethylmethoxalsäure, $C_5H_{10}O_3$, als weisse Krystallmasse von 63° C. Schmelzpunkt, 190° Siedepunkt, bei 100° sublimirbar, beim Kochen sich zersetzend. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser, auf letzterem rotirend.

Das *Silbersalz*, $C_5H_9AgO_3$, krystallisirt in glänzenden Warzen, die ziemlich in Wasser sich lösen.

D. Bei der Einwirkung des Zinks auf Jodamyl und Oxaläther bilden sich Aethyläther *dreier Säuren*, welche durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können. Der zwischen 200 und 205° C. übergehende Theil enthält den Aether der Amylhydroxalsäure, der zwischen 222 und 226° C. übergehende Theil den der Amyläthyloxalsäure und der zwischen 260 und 264° destillirte Antheil den der Diamyloxalsäure.

Aus diesen Aetherarten lassen sich auf gewöhnliche Weise die betreffenden Säuren abscheiden, deren Eigenschaften folgende sind.

α. Amylhydroxalsäure, $C_7H_{14}O_3 = \begin{cases} C(C_5H_{11})HHO \\ COHO \end{cases}$, aus dem Barytsalz, welches durch Zersetzung des Aethyläthers mit Baryt entstanden war, durch Schwefelsäure abgeschieden, gab aus ätherischer Lösung verdunstet, ein dickes unkrystallisirbares Oel. Dagegen aus dem Zinksalz abgeschieden kry-

stallisirt sie in schönen perlglänzenden Blättern von 60,5° C. Schmelzpunkt, die nur spärlich in Wasser sich lösten.

Das *Barytsalz*, $C_{14}H_{26}BaO_6$, aus der ersteren Säure (aus dem Aether) bildete eine weisse krystallinische Masse, das aus der zweiten Säure (aus dem Zinksalz) schöne perlglänzende Schuppen wie Paraffin.

Das *Kalksalz* aus der ersten Säure glich dem Barytsalz.

Das *Kupfersalz* der zweiten Säure bildete hellblaue, spärlich lösliche Schuppen, $C_{14}H_{26}CuO_6$.

Der *Aethyläther*, $\left\{\begin{matrix} C(C_5H_{11})HHO \\ CO(C_2H_5)O \end{matrix}\right. = C_9H_{18}O_3$, ist eine ölige gelbe Flüssigkeit von 0,9449 spec. Gew. bei 13° C., angenehm gewürzhaftem Geruch, 203° C. Siedepunkt und 5,47 Dampfdichte (ber. 6,0).

β. Amyläthylhydroxalsäure, $C_9H_{18}O_3 = \left\{\begin{matrix} C(C_5H_{11})(C_2H_5)HO \\ COHO \end{matrix}\right.$, aus ihrer Aethylverbindung durch Kalilauge abgeschieden und aus Aether verdunstet, bildet ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel.

Ihr Baryt- und Silbersalz sind in Wasser löslich.

Ihr Aethyläther, $\left\{\begin{matrix} C(C_5H_{11})H(C_2H_5)O \\ COC_2H_5O \end{matrix}\right. = C_{11}H_{22}O_3$, ist eine strohgelbe etwas fuselig riechende Flüssigkeit von 0,9399 spec. Gew. bei 13° C. und 224—225° C. Siedepunkt. Dampfdichte 6,29 (ber. 6,92).

γ. Diamyloxalsäure, $\left\{\begin{matrix} C(C_5H_{11})_2HO \\ COHO \end{matrix}\right. = C_{12}H_{24}O_3$, aus Weingeist verdunstet, bildet ein Netzwerk seideglänzender Fasern, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether. Schmelzpunkt 122° C. Sublimirbar in schneeflockenähnlichen Aggregaten.

Ihr *Barytsalz*, $C_{24}H_{46}BaO_6$, krystallisirt in kleinen elastischen Nadeln, die trocken wie Wolle aussehen. Es ist spärlich in Wasser löslich. Seine Lösung in Weingeist dient am besten zur Darstellung der freien Säure.

Ihr *Aethyläther*, $C_{14}H_{28}O_3$, ist ein dickes Oel von 0,9317 spec. Gew. bei 13° C. Dampfdichte 5,9 (ber. 8,4). Siedepunkt 262° C. Unverändert destillirbar.

Ueberblickt man die Eigenschaften der vorstehend beschriebenen Aetherarten, so drängen sich zweierlei Thatsachen auf:

1) ihr spec. Gew. nimmt zu in umgekehrtem Verhältniss zu ihrem Atomgewicht. Das höchste Gewicht (1,042) hat die Verbindung $C_5H_{10}O_3$, das geringste (0,9137) die Verbindung $C_{14}H_{28}O_3$;

2) je höher das Atomgewicht, um so mehr weichen die berechneten Dampfdichten von den gefundenen ab. Dies beruht offenbar auf der Neigung der höheren Glieder, in der Hitze zu zerfallen (Dissociation).

Eine auffällige Beobachtung machten die Vff., als sie Jodamyl, oxalsauren Amyläther und Zink auf einander wirken liessen. Es bildete sich, wie vorauszusehen war, *diamyloxalsaurer Amyläther*, der zwischen 280—290° C. kochte; aber nebenbei noch eine andere Aetherart von 215—220° Siedepunkt, deren Säure ein schön krystallisirendes Silbersalz mit allen Eigenschaften des capronsauren lieferte, womit auch die Zusammensetzung $C_6H_{11}AgO_2$ übereinstimmte. Die Entstehung dieser Säure ist nicht anders erklärbar als dadurch, dass das Molekül des oxalsanren Amyläthers sich in 2 Hälften von Amyloxatyl $CO(C_5H_{11}O)$ spaltete und diese sich mit Amyl zu dem capronsauren Amyläther vereinigten: $\left\{\begin{matrix} CO(C_5H_{11}O) \\ CO(C_5H_{11}O) \end{matrix}\right. + 2C_5H_{11} = 2(CC_5H_{11}O(C_5H_{11}O))$. Die Quelle für das Amyl in dieser Reaction zeigte der Verlauf der Operation, indem sich fortwährend Ströme von Amylen und Amylhydrür — den gewöhnlichen Zersetzungsproducten des Amyls — entwickelten.

Ob diese Reaction (d. h. die Entstehung einer fetten Säure) eine allgemeine bei jenen Vorgängen sei, ob also z. B. bei der Bildung der Methoxalsäure Essigäther, der Aethoxalsäure Propionäther entstehen, haben die Vff. bis jetzt ununtersucht gelassen, sie werden aber das Versäumte nachholen.

Zum Schluss stellen die Vff. Betrachtungen an über die Constitution der zur Milchsäure-Reihe gehörigen Säuren. Die obigen Formeln zeigen, dass in allen diesen Säuren die Gruppe COHO unverändert enthalten ist. Dieselbe wird auch in der

Essig- und Acrylsäure-Reihe angetroffen und scheint in der That diejenige zu sein, welche einer organischen Verbindung den Charakter einer Säure aufprägt. Die Vff. betrachten sie daher als ein organisches Radical, wie so viele andere noch nicht isolirt dargestellte, und nennen sie *Oxatyl*, weil sie in nächster Beziehung zur Oxalsäure steht, die ja nichts anderes als das Molekül davon ist: $\left\{\begin{matrix} COHO \\ COHO \end{matrix}\right.$.

Das Halbmolekül Oxatyl steht andererseits in nächster Beziehung zum Cyan, wie die zahlreichen Uebergänge von Cyanüren der Alkoholradicale in Säuren, worin COHO enthalten ist, lehren.

Betrachtet man das Oxatyl als ein Methyl, in welchem 2H durch O und 1H durch HO ersetzt sind, so ergiebt sich für die Formeln der meisten grossen Familien organischer Verbindungen eine bisher unerreichte Einfachheit (ohne deren Atomenconstitution zu kennen). Der Uebergang aus einer Familie in eine andere beruht auf diese Weise nur in der Substitution des im Oxatyl enthaltenen Hydroxyls durch andere einfache oder zusammengesetzte Radicale.

Wird z. B. in einer Säure, wovon das Oxatyl ein Bestandtheil ist, des letzteren Hydroxyl durch ein Metallsuperoxyd ersetzt, so bildet sich das betreffende Salz; wird es durch Methoxyl, Aethoxyl etc. ersetzt, so entsteht die betreffende Aetherart; wird es durch Wasserstoff ersetzt, so bildet sich ein Aldehyd; wird es durch ein basisches einwerthiges Radical ersetzt, so hat man ein Keton; tritt ein Halogen an seine Stelle, so entstehen die sogenannten Haloidverbindungen der Säureradicale; ist Sauerstoff der Stellvertreter, so bilden sich die Anhydride und wenn endlich Amid seine Stelle einnimmt, so entsteht ein Amid oder eine Amidsäure.

Auf alle organische Säuren angewendet machen die Vff. endlich die Assertion: dass jede organische Säure, die n Halbmoleküle Oxatyl enthält, n-basig sei.

In Bezug auf die Säuren der Milchsäure-Reihe lauten die Ansichten der Vff. dahin, dass die bis jetzt bekannten Glieder in 8 Abtheilungen zerfallen, welche folgende Ueberschriften haben:

1) normale Säuren,
2) normale Aethersäuren,
3) secundäre Säuren,
4) secundäre Aethersäuren,
5) normale Elayl *) - Säuren,
6) normale Elayl-Aethersäuren,
7) secundäre Elayl-Säuren,
8) secundäre Elayl-Aethersäuren.

Ihre Ansichten über den Bau der genannten Abtheilungen haben die Vff. durch graphische Formeln erläutert, ebenso die Zersetzungsweisen und den Isomerismus. Rücksichtlich aller dieser Veranschaulichungen verweisen wir den Leser auf das reiche Original.

LVIII.

Das Verhalten des Wasserstoffs zum Palladium.

Von

Thom. Graham.

(Proceed. of the Roy. Soc. **17**, No. 108, p. 212.)

(Fortsetzung von Bd. **105**, 297.)

Man hat oft aus chemischen Gründen behauptet, das Wasserstoffgas sei der Dampf eines höchst flüchtigen Metalls. Dann drängt sich von selbst der Gedanke auf, dass das mit Wasserstoff beladene Palladium eine Legirung desselben sei, in welcher die Flüchtigkeit des einen Elements durch seine Verbindung mit dem andern aufgehoben ist, während das metallische Ansehen auf Rechnung beider Bestandtheile kommt. In wie weit eine solche Ansicht berechtigt sei, wird die nachfolgende Untersuchung der Eigenschaften des Wasserstoffs im metallischen Zustand lehren, in welchem es *Hydrogenium* genannt werden mag.

---

*) Wir haben das Wort Olefine (C_nH_{2n}) durch Elayl übersetzt, obwohl es nicht richtig ist, denn heute bedeutet das englische Wort olefine nicht mehr Elayl.

1) *Dichtigkeit.* Das spec. Gew. des mit seinem 8—900-fachen Volum Wasserstoffgas beladenen Palladiums ist merklich verringert; was indess nicht auf die gewöhnliche Art durch Eintauchen in Wasser ermittelt werden kann, weil sich dann fortwährend kleine Bläschen Wasserstoff entwickeln. Da aber die linearen Dimensionen des beladenen Palladiums so beträchtlich sich verändert haben, dass die Differenz leicht messbar ist, so lässt sich auf diesem Wege die erwünschte Zahl für die Dichtigkeit des Hydrogeniums durch Rechnung feststellen. Palladiumdraht lässt sich leicht mit Wasserstoff beladen, wenn man mit demselben als negativen Pol verdünnte Schwefelsäure elektrolysirt. Die Länge des Drahts vor und nach der Beladung findet man durch Streckung desselben mittelst eines und desselben mässigen Gewichts, welches keine dauernde Ausdehnung bewirkt, auf einem ebenen Maassstab, der in Hundertel eines Zolls getheilt ist und mittelst eines Verniers noch Ablesung eines $^1/_{1000}$ gestattet. Die zu messende Entfernung ist durch zwei feine gekreuzte Linien markirt, welche nahe an jedem der beiden Enden des Drahts eingekratzt sind.

Versuch 1. Der aus geschweisstem Palladium gezogene Draht war hart und elastisch, von 0,462 Mm. Durchmesser und 12,38 spec. Gew. Er war an jedem Ende zu einer Schlinge umgebogen, in deren Nähe sich die Marke befand. Die Schlingen hatte man gefirnisst, um die Verschluckung des Wasserstoffs nur auf den zwischen den Marken befindlichen und zu messenden Theil zu beschränken. Zur Streckung des Drahts war eine der Schlingen fest geklemmt, während durch die andere ein Faden gezogen war, welcher über eine Rolle lief und mit $1^1/_2$ Kilogrm. belastet wurde, ein zur Geradstreckung genügendes und keine ungehörige Dehnung bewirkendes Gewicht. Die Beladung mit Wasserstoff geschah in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten schmalen Gefäss, in welches der Palladiumdraht als negative Elektrode und ein eben so langer dicker Platindraht als positive nahe daneben eintauchten, den Strom lieferten 2 kleine Bunsen'sche Elemente von je etwa $^1/_2$ Liter Inhalt. Wenn die Elektrolyse $1^1/_2$ Stunden gedauert hat, so hat sich der Palladiumdraht

mit Wasserstoff fast ganz gesättigt. Man misst denselben, notirt die Längenzunahme, trocknet ihn mit einem Tuch und erhitzt ihn in einem langen engen Glasrohr, welches mittelst der Sprengel'schen Pumpe evacuirt wird. Das entwickelte und aufgefangene Wasserstoffgas wird gemessen und auf 0° und 760 Mm. B. reducirt.

Die ursprüngliche*) Länge des Palladiumdrahts betrug 609,144 Mm. und sein Gewicht 1,6832 Grm. Er wurde mit seinem 936fachen Volum Wasserstoff beladen, dieses betrug dem Volumen nach 128 C.C. und wog demnach 0,01147 Grm., die nachherige Glühung ergab den Gewichtsverlust zu 0,01164 Grm. Nach der Beladung mass der Draht 618,923 Mm., hatte also in der Länge um 9,779 Mm. zugenommen. Die Zunahme der linearen Ausdehnung ist demnach von 100 zu 101,605 und im Kubikinhalt von 100 zu 104,908, wenn man die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich voraussetzt. Angenommen, die beiden Metalle vereinigen sich ohne Volumveränderung, so hat die Legirung demnach folgende Zusammensetzung dem Volum nach

		procentig
Palladium . .	100	95,32
Hydrogenium .	4,908	4,68

Die Ausdehnung, die das Palladium erfährt, ist ungeheuer, falls man sie blos auf die Volumveränderung dieses Metalls bezieht, und übersteigt die desselben zwischen 0° und 100° C. um das 16fache.

Die Dichtigkeit des beladenen Drahts war von 12,3 auf 11,79 vermindert. So wie sich nun 100 zu 4,91 verhält, so das Volum des Palladiums (0,1358 C.C.) zu dem Volum des Hydrogeniums (0,006714 C.C.). Dividirt man also das Ge-

---

*) Es ist zu bedauern, dass der Vf. nicht genau angegeben hat, wie er das Gewicht der zwischen den beiden Marken befindlichen Drahtlänge erfahren hat; denn auf diese kommt es doch allein an. Bezöge sich die Zahl 1,6832 Grm. auf das Gewicht des ganzen Drahts sammt Schlingen, so würde die nachfolgende Berechnung natürlich falsch sein. Wir müssen also die Zahl 1,6832 für das Gewicht des Drahts von Marke zu Marke annehmen, ohne zu wissen, wie der Vf. es bestimmte.

D. Red.

wicht des Hydrogeniums 0,01147 durch sein Volum in der Legirung 0,006714, so finden wir das

spec. Gew. des Hydrogeniums = 1,708,

dieses ist also nahe dem des Magnesiums (= 1,743).

Die Austreibung des Wasserstoffs aus dem Draht ist von einer ungewöhnlichen Zusammenziehung des letzteren begleitet. Wendet man dabei eine mässige Hitze an, so geht der Draht nicht blos zu seiner ursprünglichen Länge zurück, sondern zieht sich unter diese um so viel zusammen, als er sich früher darüber hinaus verlängert hatte. Der anfangs 609,144 Mm. messende und um 9,77 Mm. länger gewordene Draht hatte sich zuletzt auf 599,444 Mm. verkürzt, also um 9,7 Mm. zusammengezogen. Und diese Verkürzung ist dauernd. Dabei nahm das spec. Gew. nicht zu, sondern fiel ein wenig, nämlich von 12,38 auf 12,12, zum Beweis, dass diese Zusammenziehung des Drahts nur seine Länge betrifft. Das Resultat ist die Umkehrung der Dehnung beim Drahtziehen. Die Verkürzung des Drahts kommt möglicher Weise auf Rechnung eines Effects beim Drahtziehen, der die Metalltheilchen in einem Zustande ungleicher Spannung lässt, einer Spannung, welche überwiegend in der Längsrichtung des Drahts ist. Die Metalltheilchen scheinen beweglich geworden und in dem Maasse als der Wasserstoff entweicht sich zu richten; der Draht zieht sich in der Länge zusammen und dehnt sich, wie sich aus seiner schliesslichen Dichtigkeit zu ergeben scheint, gleichzeitig nach andern Richtungen aus.

Ein mit Wasserstoff so beladener Draht, mit Magnesiapulver eingerieben (um die Flamme leuchtend zu machen), brennt wie ein Wachsdocht, wenn man ihn in einer Lampenflamme glüht.

Versuch 2. Eine andere Probe Palladiumdraht, ganz gleich wie im vorigen Versuch behandelt, lieferte folgendes Ergebniss:

Länge des Drahts im Beginn des Versuchs	488,976 Mm.
Länge des Drahts, mit 867,15 Vol. Gas beladen	495,656 Mm.
Lineare Verlängerung	6,68 Mm.
Lineare Verlängerung auf 100	1,3663 Mm.

Kubische Ausdehnung auf 100	4,154 Mm.
Gewicht des Drahts	1,0667 Grm.
Volum des Drahts	0,08072 C.C.
Volum des verschluckten Wasserstoffgas .	75,2 C.C.
Gewicht des verschluckten Wasserstoffgas	0,00684 Grm.
Volum des Hydrogeniums	0,003601 C.C.

Spec. Gew. des Hydrogeniums = 1,898.

Versuch 3. Der hier zur Anwendung kommende neue Draht wurde vor der Beladung gut ausgeglüht. Als er 2 Stunden zur negativen Elektrode gedient hatte, hörte er auf sich zu verlängern.

Länge des Drahts im Beginn	556,185 Mm.
Länge des Drahts mit 888,303 Vol. Gas beladen	563,652 Mm.
Lineare Verlängerung	7,467 Mm.
Lineare Verlängerung auf 100	1,324 Mm.
Kubische Ausdehnung auf 100 . . .	4,025 Mm.
Gewicht des Drahts	1,1675 Grm.
Volum des Drahts	0,0949 C.C.
Volum des verschluckten Wasserstoffs .	84,3 C.C.
Gewicht des verschluckten Wasserstoffs	0,007553 Grm.
Volum des Hydrogeniums	0,00382 C.C.

Spec. Gew. des Hydrogeniums = 1,977.

Bei dieser Berechnung war die Annahme nöthig, dass die beiden Metalle sich weder zusammenziehen noch ausdehnen, sondern ihr ursprüngliches Volum bei der Verbindung beibehalten. Matthiessen hat gezeigt, dass dies die Metalle bei der Bildung von Legirungen in der Regel thun.

Im ersten oben beschriebenen Versuch hatte wahrscheinlich der Draht das Maximum seiner Absorption, 935,67 Vol., erreicht. Man kann auch Palladium mit geringeren Mengen Wasserstoff beladen, indem die Zeitdauer der Elektrolyse verkürzt wird (z. B. 329 Vol. in 20 Minuten), und dann die Gelegenheit zur Beobachtung benutzen, ob die Dichtigkeit des Hydrogeniums constant bleibt oder mit der Menge des in die Legirung eintretenden Wasserstoffs wechselt. Nachstehende Uebersicht giebt ein Bild davon, aus den obigen 3 Versuchen und mehreren andern entworfen.

Volum des verschluckten Wasserstoffs	Lineare Ausdehnung in Mm. von	auf	Dichtigkeit des Hydrogeniums
329	496,189	498,552	2,055
462	493,040	496,520	1,930
487	370,358	373,126	1,927
745	305,538	311,303	1,917
867	488,976	495,656	1,898
888	556,185	563,652	1,977
936	609,144	618,923	1,708

Fasst man blos den ersten und letzten Versuch dieser Tabelle ins Auge, so könnte es scheinen, als wüchse die Dichtigkeit des Hydrogeniums mit Maassgabe seiner abnehmenden Menge von 1,708 bis 2,055. Aber der letzte Versuch der Tabelle ist vielleicht exceptionell und alle übrigen sprechen für eine grosse Gleichmässigkeit. Schliesst man daher die letzte Zahl aus, so liefern die übrigen als Mittel für die Dichte des Hydrogeniums 1,951, also nahezu 2. Die Gleichmässigkeit spricht zu Gunsten der bei dieser Ermittlung der Dichtigkeit befolgten Methode.

Wird derselbe Draht wiederholt beladen und entladen, so setzt sich die merkwürdige Zusammenziehung wie es scheint ins Unbegrenzte fort. Folgenden Verlängerungen bei verschiedenen Beladungen entsprachen gegenüberstehende Verkürzungen nach Austreibung des Wasserstoffs:

	Verlängerung	Verkürzung
1. Versuch	9,77 Mm.	9,70 Mm.
2. „	5,765 „	6,20 „
3. „	2,36 „	3,14 „
4. „	3,482 „	4,95 „

Der ursprünglich 609,144 Mm. lange Palladiumdraht erlitt durch vier auf einander folgende Entladungen des Wasserstoffs aus ihm eine dauernde Verkürzung von 23,99 Mm., d. h. um 3,9 p.C. seiner ursprünglichen Länge. Die Verkürzungen übertreffen die vorhergehenden Verlängerungen in der Ladung namentlich dann, wenn die Ladung eine weniger beträchtliche war. Mit anderen Drähten erhielt man in Folge wiederholter Entladungen eine Verkürzung bis zu 15 p.C. der Länge. Das spec. Gew. des verkürzten Drahts war = 12,12, also hatte keine allgemeine Verdichtung des Metalls statt gefunden, sondern nur eine Längenverminderung.

In den obigen Versuchen war der Wasserstoff aus dem Palladium durch ein mässiges kaum zur Rothgluth kommendes Erhitzen in einem Glasrohr mit Hülfe der Sprengel'schen Pumpe ausgetrieben. Aber das Gas wurde auch auf andere Weise weggeschafft, nämlich indem man den beladenen Draht zur positiven Elektrode machte. In solchen Fällen bildete sich auf ihm eine dünne Schicht Palladiumoxydul, die aber der Oxydation des Wasserstoffs kein Hinderniss bereitet zu haben scheint. Der Draht mass vor der Ladung 443,25 Mm., beladen 449,90 Mm., entladen 437,31 Mm., also scheint die Verkürzung nicht an hohe Temperatur gebunden zu sein. Dieser Versuch bewies auch, dass eine starke Ladung Wasserstoff durch die Verwendung des Drahts zum positiven Pol vollständig (4 Stunden lang in diesem Fall) entfernt werden kann, denn der Draht gab beim Erhitzen in der Luftleere kein Wasserstoff mehr ab.

Jener besondere Draht, der wiederholt geladen war, wurde nun einmal einer höchsten Ladung unterworfen, um festzustellen, ob seine Verlängerung in Folge der vorhergehenden bedeutenden Verkürzung eine leichtere und grössere sein würde. Aber eine solch aussergewöhnliche Verlängerung konnte an dem mehr als einmal geladenen verkürzten Draht durchaus nicht beobachtet werden, vielmehr verlief die Ausdehnung nach dem gewöhnlichen Maassstabe des verschluckten Wasserstoffs und die schliessliche Dichtigkeit des Drahts war = 12,18.

Der durch Hitze verkürzte Draht ergab sich in anderer Weise verändert, was eine Molekularänderung anzuzeigen scheint. Wenn nämlich das Gas durch Hitze ausgetrieben ist, verliert das Metall allmählich viel von seinem Vermögen, Wasserstoff aufzunehmen. Der letzte Draht, welcher schon 6 Mal gebraucht war, verschluckte bei einer neuen zweistündigen Ladung nur 320 Vol. und bei einer Wiederholung 330,5 Vol. Gas; sein Absorptionsvermögen war also auf $^1/_3$ reducirt. Inzwischen scheint dasselbe wieder verbessert zu werden, wenn man den verkürzten Draht in einem Entladungsstrom zur vollen Rothgluth erhitzt. Er absorbirte darnach 425, bez. 422,5 Vol. Wasserstoff.

Der Draht bekommt der Länge nach Risse, wird faserig und nach wiederholtem Wasserstoffverlust bedeutend aufgelockert, namentlich wenn der Wasserstoff durch Elektrolyse in saurer Flüssigkeit weggeschafft wurde, in letzterem Fall löst sich auch einiges Metall in der Säure auf. Aber der Draht hat dann sein volles Absorptionsvermögen wieder erlangt und verschluckt nun bis zu 900 Vol. Gas.

Die Wirkung einfachen Ausglühens in einem Porcellanrohr bei voller Rothgluth ist auf die Länge des Drahts folgende: 556,075 Mm. wurden zu 555,875 Mm., also Verkürzung um 0,2 Mm. Ein zweiter Versuch mit neuem Draht ergab keine Längenveränderung. Man kann also die Verkürzung nach Austreibung des Wasserstoffs nicht füglich auf Rechnung der Hitze schreiben. Beim Ausglühen verliert der Draht an seinen physikalischen Eigenschaften kaum etwas, denn er behält viel von seiner ersten Härte und Elasticität bei.

2) *Tragkraft.* Ein neuer Draht, im Gewicht 0,1987 Grm., wurde in zwei Theile getheilt und jeder durch Belastung zerrissen, dies geschah mit Gewichten von 10 und resp. 10,17 Kilogrm. Zwei andere Theile desselben Drahts, mit Wasserstoff vollständig beladen, rissen durch Belastung mit 8,18 resp. 8,27 Kilogrm. Es ist also die Tragkraft des Palladiumdrahts = 100, die des mit Wasserstoff beladenen Drahts = 81,29; letztere also etwas verringert. Es fragt sich, ob das Maass der rückständigen Tragkraft mit einer anderen Ansicht verträglich sei, als der, dass das zweite Element (Hydrogenium) für sich selbst ein solches Maass von Tragfähigkeit besitzt, wie es nur in Metallen gefunden wird.

3) *Elektricitätsleitung.* Herr Becker, der mit der Prüfung von Drähten auf Elektricitätsleitungs-Vermögen vertraut ist, unterwarf einer solchen den beladenen und unbeladenen Palladium-Draht und verglich ihn mit Neusilberdraht von gleichem Durchmesser und gleicher Länge bei 10,5°. Auf reines Kupfer = 100 bezogen, war das Leitungsvermögen folgendes

Palladium	8,10
(80 Kupfer + 20 Nickel-) Legirung	6,63
Palladium + Wasserstoff . . .	5,99

Ein vermindertes Leitungsvermögen findet sich in der Regel bei Legirungen, das des beladenen Palladiums fällt um 25 p.C. Immerhin bleibt das Leitungsvermögen noch beträchtlich und zeugt für den metallischen Charakter des zweiten Drahtbestandtheils. Dr. Matthiessen bestätigt diese Ergebnisse.

4) *Magnetismus.* Faraday zog aus allen seinen Versuchen den Schluss, dass das Palladium schwach, aber unzweifelhaft magnetisch sei und stellte dies Metall an die Spitze der jetzt paramagnetisch genannten Metalle. Aber der schwache Magnetismus des Pallads erstreckt sich nicht auf seine Salze. Bei Wiederholung derartiger Versuche diente ein Hufeisenelektromagnet von weichem Eisen etwa 15 Cm. hoch, der mit 4 grossen Bunsen'schen Elementen erregt, 60 Kilogrm. trug, also ein mässig starker Magnet. Er stand mit den Polen senkrecht nach oben und jeder der Pole war mit einem kleinen quadratischen Stück weichen Eisens versehen, welches seitlich in einem Punkt endigte wie ein kleiner Amboss. Zwischen diesen Punkten wurde das zu prüfende Palladium in einer an drei Coconfäden von 3 Dm. Länge befestigten Papierhülse aufgehangen und das Ganze mit einer Glasglocke überdeckt. Am Papier war ein Glasfaden angebracht, welcher sich als Zeiger über einem an der Glasglocke angeklebten und in Grade getheilten Papierkreis bewegte. Das Metall war ein längliches, etwa 8 Mm. langes und 3 Mm. breites Stück elektrolytisch ausgeschiedenes Palladium und wurde zwischen den Polen in äquatorialer Stellung zur Ruhe gebracht. Sobald der Strom um das Hufeisen kreisen gelassen wurde, bewegte sich das Palladium um 10° aus der äquatorialen Stellung; wurde dasselbe Metall aber mit 604,6 Vol. Wasserstoff beladen, so wurde es durch den Elektromagnet um 48° gedreht und kam darnach von selbst wieder zur Ruhe. Nach Austreibung des Wasserstoffs wurde das äquatorial aufgehängte Palladium nicht im geringsten abgelenkt. Der Zutritt von Wasserstoff vermehrt also den von Haus aus geringen Magnetismus des Palladiums.

Vergleichs halber wurde dasselbe kleine Stück elektrolytisches Palladium in eine Nickellösung von 1,082 spec. Gew.,

die bekanntlich magnetisch ist, eingetaucht. Nun betrug die Ablenkung zwischen den Polen 35°, also weniger als mit Wasserstoff. — Hierauf gewaschen und mit Eisenvitriollösung von 1,048 spec. Gew. benetzt erfuhr das Palladiumstück eine Ablenkung von 50°, und mit einer stärkern Eisenvitriollösung von 1,17 spec. Gew. benetzt, trat axiale Stellung, also Ablenkung um 90°, ein.

Palladium als Draht oder Blech zeigte in demselben Apparat (von mässiger Empfindlichkeit) keine Ablenkung, aber wenn es mit Wasserstoff beladen wurde, eine solche von 20°. Abwaschung mit Salzsäure, um vermeintliche Eisenspuren zu entfernen, änderte nichts am Resultat. Mittelst Cyankalium oder unterphosphoriger Säure reducirtes Palladium, in kleinem Glasrohr aufgehangen, zeigte sich nicht merklich magnetisch, wohl aber deutlich, wenn es mit Wasserstoff beladen wurde.

Daraus scheint zu folgen, dass *Hydrogenium magnetisch* ist, also eine auf Metalle und deren Verbindungen beschränkte Eigenschaft besitzt. Im Wasserstoffgas ist der Magnetismus nicht bemerklich, daher setzen dieses Faraday und E. Berquerel ans Ende der Tabelle diamagnetischer Substanzen. Man kann es an die Grenze zwischen die paramagnetische und diamagnetische Gruppe setzen. Aber Magnetismus ist unter Einwirkung der Wärme so vergänglich, dass der eines Metalls möglicher Weise verschwinden kann, wenn es geschmolzen oder verdampft wird, und so scheint es mit dem Wasserstoff der Fall zu sein. Während Palladium hoch in der Reihe der paramagnetischen Metalle steht, muss das Hydrogenium aus dieser Classe heraus gehoben und zu der eigentlich magnetischen Gruppe neben Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom und Mangan gestellt werden.

5) *Palladium und Wasserstoff in hoher Temperatur.* Der leichte Durchgang des Wasserstoffs durch erhitztes Palladium lässt auf ein Zurückhalten des ersteren Elements durch das selbst hellrothglühende Metall schliessen. In der That muss das Hydrogenium durch das Palladium vermittelst Cämentation hindurch und dieser Molekularprocess kostet Zeit. Die

ersten Versuche, das durch das rothglühende Metall gehende Wasserstoff auf seinem Durchgang aufzuhalten, wurden mit einem Palladiumrohr gemacht, auf dessen Aussenseite sich ein Vacuum befand; auf den Wasserstoffstrom folgte schleunigst ein Kohlensäurestrom, in dem das Rohr erkalten musste. So behandelt konnte auf gewöhnliche Art im Metall kein Wasserstoff entdeckt werden und der kurze Kohlensäurestrom scheint zu seiner Verjagung genügend gewesen. Aber in einer Wasserstoffflamme roth glühend gemachtes und schnell in Wasser abgekühltes Palladiumblech nahm etwas Wasserstoff auf, nämlich 0,062 C.C. Metall gaben 0,08 C.C. Gas oder kalt gemessen das 1,306fache Volum von dem des Metalls. Dies beträgt das 3—4fache des Volums vom Metall in Rothgluth. Platin schien bei gleicher Behandlung ebenfalls Wasserstoff zu binden, aber äusserst wenig (0,06 vom Metallvolum). Die Durchdringbarkeit dieser Metalle von Wasserstoff scheint demnach von ihrer Absorption abzuhängen und nicht von Porosität in ihrem Gefüge.

Die grösste Geschwindigkeit, die beobachtet wurde, war die, dass 3992 C.C. Wasserstoff pro Minute und Quadratmeter durch eine nahe bis zum Schmelzpunkte des Goldes erhitzte 1 Mm. dicke Palladiumplatte passirten, das ist eine Geschwindigkeit von 4 Mm. pro Minute für die Bewegung des Wasserstoffs durch die Substanz des Metalls.

6) *Chemische Eigenschaften des Hydrogeniums.* Auch diese sind abweichend von denen des Wasserstoffgases. Die Palladiumlegirung fällt Quecksilber und Calomel aus einer Lösung von Sublimat ohne Entwickelung von Wasserstoff, d. h. Hydrogenium zersetzt Sublimat, Wasserstoff nicht. Daher entging Herrn Stanisl. Meunier die Entdeckung des verschluckten Wasserstoffs im Meteoreisen, als er letzteres in Quecksilberchlorid löste; denn der Wasserstoff wurde wie das Eisen selbst zur Fällung von Quecksilber verbraucht. Der mit Palladium verknüpfte Wasserstoff verbindet sich im Finstern mit Chlor und Jod, er reducirt Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, verwandelt Kaliumeisencyanid in gelbes Blutlaugensalz, hat überhaupt stark desoxydirende Wirkung. Er erscheint als activer Wasserstoff, wie Ozon activer Sauerstoff ist.

Die allgemeinen Schlüsse aus dieser Untersuchung sind diese:

1) Das völlig mit Wasserstoff beladene Palladium stellt eine Verbindung von nahezu gleichen Aequivalenten beider dar. In ihr sind 20 Vol. Palladium mit 1 Vol. Hydrogenium vereinigt.

2) Beide Substanzen sind fest, metallisch und von weissem Ansehen.

3) Das spec. Gew. des Hydrogeniums ist ungefähr = 2, etwas höher als das des Magnesiums, mit welchem Hydrogenium einige Aehnlichkeit hat.

4) Hydrogenium hat eine gewisse Tragkraft und das elektrische Leitungsvermögen eines Metalls.

5) Hydrogenium gehört zu den magnetischen Metallen. Dies findet seine Stütze in dem Auftreten des Hydrogeniums im Meteoreisen gleichzeitig mit gewissen anderen magnetischen Metallen.

LIX.

Ueber den Fluorwasserstoff.

G. Gore theilt über seine Versuche mit wasserfreier und wasserhaltiger Flusssäure folgende Ergebnisse mit (Proceed. Roy. Soc. **17**, No. 108, p. 256).

1) *Wasserfreie Flusssäure* erhielt der Vf. beim Erhitzen des sauren Fluorkaliums in einem besonders construirten Platinapparat. Um der Reinheit derselben sicher zu sein, wurde sowohl das Salz, welches zu ihrer Bereitung diente, wie auch die gewonnene Säure nach verschiedenen Methoden sorgfältig untersucht. Fast alle Operationen bei der Darstellung und Analyse wurden in Platingeräthen ausgeführt, als Verkittungsmittel dienten Paraffin, Schwefel und Lampenruss. Die meisten Handthierungen mit der Säure nahm man vor, während sie in einer Frostmischung von Eis und Chlorcalcium stand.

Der reine wasserfreie Fluorwasserstoff ist eine sehr gefährliche Substanz und erheischt Vorsicht bei der Behandlung.

Er ist bei 15,5° C. eine farblose, durchsichtige, sehr dünne und bewegliche Flüssigkeit von grosser Flüchtigkeit, die an der Luft stark raucht und sehr begierig Wasser absorbirt.

Um das Molekularvolum zu ermitteln, wurde reines wasserleeres Fluorsilber durch Wasserstoff zerlegt. Es zeigte sich, dass 1 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Fluorwasserstoff gab, also ebenso wie bei den anderen Halogenen. Das wasserfreie Gas wurde in Glasröhren über Quecksilber aufgefangen und übte in mehreren Wochen nicht die geringste Wirkung auf das Glas aus. Nur muss jegliche Spur von Feuchtigkeit fern bleiben.

Für die Annahme, dass die Säure ganz frei von Sauerstoff sei, führt der Vf. — abgerechnet die Resultate verschiedener Analysen — noch Folgendes an: 1) das saure Fluorkalium, geschmolzen und vermittelst Platinelektroden elektrolysirt, entwickelte entzündliches Gas an der Kathode, aber kein Gas an der Anode, Oxyde aber werden bei der Elektrolyse vor den Fluorüren zersetzt; 2) die Elektrolyse der wasserfreien Säure lieferte keinen Ozongeruch, was die wässerige thut; 3) die Eigenschaften der aus dem Fluorsilber und der aus dem sauren Fluorkalium dargestellten Säure waren völlig übereinstimmend.

Das spec. Gew. der wasserfreien flüssigen Säure sowohl im Platinpyknometer als auch durch einen Platinschwimmer bestimmt, ergab sich zu 0,9879 bei + 12,78° C., Wasser von derselben Temperatur = 1.

Der Siedepunkt der Säure liegt (unter gewöhnlichem Luftdruck?) bei + 19,44° C., bei — 34,5° C. wird sie nicht fest. Die Tension ihres Dampfs beträgt bei 15,5° C. ungefähr 7,58 Pfund (englisch) auf den Quadratzoll. Lüftet man den Schraubenverschluss der Flasche, in welcher Säure bei 15,5° C. aufbewahrt wird, so wird ein Dampfstrahl ausgetrieben. Diese grosse Flüchtigkeit macht das Handthieren mit der Säure so gefährlich. Nichtsdestoweniger lässt sie sich in eigens mit Schraubenverschluss und Paraffinscheiben versehenen Platingefässen ohne Verlust ganze Sommer lang aufbewahren, wenn die Temperatur des Raums nicht über 15° C. steigt.

Das Verhalten verschiedener Substanzen gegen die wasserfreie Säure war folgendes, wenn sie (durchschnittlich wasserleer) in die Säure von — 17,8° bis — 28,9° C. eingetaucht wurden:

Metalloide, edle Metalle und selbst *(base)* Metalle in fein gepulvertem Zustande wurden kaum angegriffen; Natrium und Kalium verhielten sich wie gegen Wasser. Dagegen erfuhren fast alle Salze der Alkalien und alkalischen Erden starke Einwirkung. Einige Anhydride lösten sich leicht. Die Alkalien und alkalischen Erden vereinigten sich heftig, Superoxyde waren ohne Wirkung. Einige Nitrate wurden nicht verändert, andere (wie die des Pb, Ba und K) zersetzt. Die Fluoride des Ammons, Rubidiums und Kaliums verbanden sich mit der Säure unter starker Einwirkung. Viele Chloride blieben unangegriffen, während PCl_3, $SbCl_5$, $TiCl_4$ und die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden unter Aufbrausen zerlegt wurden. Ebenso erging es den entsprechenden Bromiden und Jodiden, so wie allen Carbonaten. Chlorsaures Kali und Natron entwickelten Chlorsäure, bromsaures Kali Brom. Auch die borsauren Alkalien wurden heftig angegriffen und die Kieselfluoralkalien lösten sich unter Aufbrausen. Von den Schwefelverbindungen wurden nur die der Alkalien und alkalischen Erden unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Die sauren Alkali-Chromate wurden energisch zu blutrothen Flüssigkeiten gelöst und entwickelten Dämpfe von Chromfluorid (CrF_3?). Cyankalium gab unter heftiger Einwirkung Blausäure ab.

Von den organischen festen Körpern zerfielen die meisten sogleich. Holzgeist, Aether, Alkohol mischten sich mit der Säure, Benzol nicht, Terpentinöl explodirte und gab eine blutrothe Lösung. Gutta-Percha, Kautschuck und fast alle Gummis und Harze lösten sich zu rothen Flüssigkeiten. Walrath, Stearinsäure und Myrika-Wachs (myrtle-wax) wurden sehr wenig, Paraffin gar nicht angegriffen. Schiessbaumwolle löste sich und schied sich beim Verdunsten als entzündliches Häutchen wieder aus. Seide, Papier, Baumwolle, Leim und Pergament verwandelten sich sofort in klebrige Massen,

die sich meistens lösten. Fichtenholz wurde augenblicklich schwarz.

Die *wässerige Flusssäure* des Handels reinigte der Vf. so: zuerst wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann die anwesende Schwefelsäure und Kieselflusssäure mit kohlensaurem Kali gesättigt, von dem entstandenen Niederschlag decantirt, der Schwefelwasserstoff durch kohlensaures Silber weggenommen und schliesslich die filtrirte Säure aus Bleiretorte mit Platinrohr destillirt und rectificirt. Eine geringe Menge Flusssäure erniedrigt den Gefrierpunkt des Wassers ganz erheblich.

Wird die wässerige Säure mit Platinelektroden elektrolysirt, so entwickelt sich Ozon und nur wenn sie concentrirt ist, wird die Anode corrodirt.

LX.

Ueber den Phosphorgehalt des Schmiedeeisens und Stahls.

Die bis jetzt herrschende Ansicht, dass ein Betrag über 0,1 p.C. Phosphorgehalt im Schmiedeeisen und Stahl die Festigkeit der letzteren höchlichst beeinträchtige, scheint — so allgemein hingestellt — nicht stichhaltig zu sein. Schon Miller fand in einem sehr dehnbaren und tragfähigen Stahleisen einen Phosphorgehalt von 0,292 p.C. und es muss daher entweder von der Art der Phosphorverbindung oder von der gleichzeitigen Anwesenheit anderer Bestandtheile jener schädliche Einfluss abhängen.

Zunächst hat B. H. Paul (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 81) sich bemüht, die Thatsache festzustellen, dass ein grösserer Phosphorgehalt öfters angetroffen werden könne ohne die guten Eigenschaften des Stahls und Schmiedeeisens wesentlich zu schädigen. Zu diesem Zweck analysirte er 7 Proben verschiedener Stahleisensorten, die aus verschiedenem Roheisen dargestellt waren, und 2 Proben Gussstahl. Alle waren durch Umwandlung aus Roheisen mittelst des Heaton-Pro-

cesses (durch salpetersaures Alkali) gewonnen und auf ihre Dehnbarkeit und Festigkeit geprüft.

		Festigkeit in Pfunden auf den Quadratzoll Querschnitt	Bleibende Dehnung des Stabs in p.C.	Phosphorgehalt in p.C.
Schmiedeeisen	I	51671	25,5	0,206
„	II	51181	24,5	0,271
„	III	52014	26,6	0,311
„	IV	51593	28,6	0,203
„	V	51597	23,7	0,170
„	VI	46547	21,0	0,144
„	VII	52842	26,6	0,286
Gussstahl	I	80916	3,3	0,240
„	II	106602	13,7 (?)	0,241

Das analytische Verfahren zur Bestimmung des Phosphors war folgendes: es wurde die saure Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, welches 1 p.C. Salpetersäure und eine Spur molybdänsaures Ammoniak enthielt, und nach Auflösung in Ammoniak durch Magnesiasalz gefällt. „Der hierbei entstandene Niederschlag kann bei 100° C. getrocknet und auf Kieselsäure und Arsensäure geprüft oder geglüht und gewogen werden." (Wie es der Vf. gemacht habe, ist daraus nicht zu ersehen. D. Red.)

Bei diesem Verfahren, welches der Vf. für derartige Fälle als bestes empfiehlt, sind gewisse Vorsichtsmaassregeln zu beobachten:

1) Es muss ein grosser Säureüberschuss in der zu fällenden Flüssigkeit vermieden werden,

2) sie muss vor dem Zusatz des molybdänsauren Ammoniaks so concentrirt als möglich sein,

3) man muss dem gelben Niederschlag mindestens 24 Stunden Zeit zum Absetzen lassen und seine Bildung durch Erwärmen, nicht über 40° C., unterstützen.

LXI.

Einige stickstoffhaltige Phosphorverbindungen.

Gladstone theilt darüber Folgendes mit (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 15):

Das mit Ammoniakgas mehr oder weniger gesättigte Phosphoroxychlorid besteht aus 2 Amiden, von denen aber der beigemischte Salmiak auf keine Weise getrennt werden kann. Die Entstehung derselben veranschaulicht sich einfach durch die Gleichungen:

$$POCl_3 + 2NH_3 = PCl_2(NH_2)O + NH_4Cl$$
$$POCl_3 + 4NH_3 = PCl(NH_2)_2O + 2NH_4Cl.$$

Das letzte Atom Chlor ist durch weitere Einwirkung des Ammoniaks nicht wegzuschaffen, denn bei 300° zerfällt das Ganze. Schiff's Phosphotriamid war der Vf. nicht im Stande darzustellen.

Phosphonitryl. Wird das vorerwähnte Gemenge der Amide mit Salmiak stark erhitzt, so verliert es alles Chlor, allen Wasserstoff und einen Theil Stickstoff und es hinterbleibt, wie bekannt, die Verbindung PNO, welche von Gerhardt unpassend Biphosphamid genannt wurde. Der Vf. schlägt dafür den Namen Phosphonitryl vor. Er hat sie noch einmal analysirt und darin 50,73 p.C. P gefunden, die Rechnung verlangt 50,82 p C.

Diese Verbindung leitet sich theoretisch von den Ammonsalzen der verschiedenen Arten Phosphorsäure ab, indem man allen Wasserstoff in Gestalt von Wasser abzieht:

$$P(NH_4)H_2O_4 - 3H_2O = PNO$$
$$P(NH_4)O_3 - 2H_2O = PNO$$
$$P_2(NH_4)_2H_2O_7 - 5H_2O = 2PNO.$$

Pyrophosphonitrylsäure. Verbindungen dieser, wie es scheint nicht isolirbaren Säure hat J. D. Holmes einige dargestellt, und aus seinen Papieren ergeben sich nachstehende Resultate, die jedoch der Vf. nie in gleicher Weise zu bestätigen vermochte.

Wenn pyrophosphotriamidsaures Kali (dies. Journ. 97, 366) geglüht wird, entlässt es 2 Aeq. Ammoniak und der Rückstand besteht aus dem Kalisalz einer neuen Säure, oder

Pyrophosphonitrylsäure: $P_2N_3H_6KO_4 - 2NH_3 = P_2NKO_4$. Dies ist ein geschmolzenes durchsichtiges Glas, ganz unlöslich in Wasser, welches, fein zerrieben und mit Wasser diffundirt, eine durch Silbernitratlösung fällbare Lösung liefert. Das schwere krystallinisch werdende Silbersalz hat nahezu die Zusammensetzung P_2NAgO_4. Ebenso ein entsprechendes Kupfersalz. — Der Vf. bemerkt, dass dazu der Glühverlust von 10,8 p.C. nicht stimme, die Rechnung verlangt 15,9 p.C.

Wenn Pyrophosphotriamidsäure zu schwacher Rothgluth erhitzt wird, verliert sie blos Ammoniak und zwar 9,87 p.C. (der Vf. erhielt 9,3 p.C.); die Gleichung $P_2N_3H_7O_4 - NH_3$ verlangt 9,71 p.C. Die Analyse des Rückstandes führte entsprechend zu der Formel $P_2N_2H_4O_4$. Dieser stellte eine halbgeschmolzene graue Masse dar, unlöslich in Wasser, aber durch dasselbe zersetzbar in saure Amide und Ammoniumsalze, unter denen Pyrophosphaminsäure vorwaltete, aber auch Tetraphosphaminsäure nachweisbar war.

Die Formel $P_2N_2H_4O_4$ kann als das Ammoniumsalz der Pyrophosphonitrylsäure ausgelegt werden $P_2N(NH_4)O_4$. Ihre Umwandlung in Pyrophosphaminsäure ist ganz in der Regel nach der Gleichung $P_2N(NH_4)O_4 + 2H_2O = P_2NH_5O_6 + NH_3$.

Tetraphosphotetrimidsäure hatte der Vf. aus der Tetraphosphopentazotsäure (dies. Journ. **105**, 291) in der Gestalt des Silbersalzes, $P_4N_4H_4Ag_2O_7$, erhalten. Die Frage, ob diese Säure, $P(NH)_4H_2O_7$, schon präexistirt in der Verbindung mit $P_4N_6H_{12}O_7$, so dass daraus 2 At. Tetraphosphopentazotsäure, $2P_4N_5H_9O_7$, ausgemacht wären, oder ob das Silbersalz einfach durch Abspaltung von NH_3 aus 1 At. Tetraphosphopentazotsäure entstanden, liess sich durch die Menge desselben entscheiden. Denn wenn letzteres der Fall war, mussten 100 Th. der Pentazotsäure 61,5 Th. Silbersalz liefern, im ersteren Fall nur halb so viel. Der Versuch lieferte eine Zahl, die sich 61,5 näherte.

Das Filtrat gab nach Entfernung des überflüssigen Silbers die gewöhnlichen Reactionen auf Tetraphosphotetramidsäure und Pyrophosphodiamidsäure, ebenso auf Ammoniak, alles wohl Zersetzungsproducte, die auf Rechnung der anwesenden Salpetersäure kommen.

LXII.

Methode der Schwefelbestimmung.

Bei der Schwefelbestimmung kohlenstoff- und gleichzeitig schwefelhaltiger Verbindungen ist man gewohnt, den Schwefel anfänglich in Schwefelsäure umzusetzen und als schwefelsauren Baryt zu wägen. Nach der Oxydation hat man dann mit BaCl zu fällen, den schwefelsauren Baryt abzufiltriren, die Fällung auszuwaschen, danach mit dem Filter zu trocknen und dann zu glühen.

Die Schwefelbestimmung in derartigen Substanzen muss nothwendig einfacher (?) werden, wenn z. B. (?) der Körper in einem Gefäss (Schälchen?) abgewogen, und der Schwefelgehalt dieses Körpers in demselben Gefäss, durch Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure, binden der letzteren an eine feuerbeständige Basis, eindampfen, glühen und wägen, bestimmt werden kann.

Ich setze voraus, dass man mit einer Schwefelbestimmung flüssiger oder fester, nicht sehr flüchtiger Kohlenstoffverbindungen zu thun hat, frei von unverbrennlichen Bestandtheilen.

Hiervon wird dann etwas in einem Porcellanschälchen abgewogen, dazu eine bekannte Menge salpetersauren oder essigsauren Bleioxyds in fein vertheiltem Zustand, darauf Salpetersäure (deren Stärke von der Art der Substanz abhängig ist) und dann einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak hinzugethan, eingedampft, geglüht und gewogen. Anfangs wirkt die Salpetersäure als Oxydationsmittel, dann das salpetersaure Ammoniak und endlich das salpetersaure Blei. Bekannt ist die Menge Bleioxyd, welche von dem salpetersauren oder essigsauren Bleioxyd herstammt, sodass man aus der Gewichtszunahme des Gefässes die Quantität Schwefelsäure (als schwefelsaures Bleioxyd, vermengt mit Bleioxyd zurückgeblieben) und daraus die Quantität Schwefel kennen lernen kann.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate, auch bei Verbindungen, die ausser Schwefel Jod oder Brom enthalten.

Sie ist auch anwendbar auf Verbindungen, die ausser Schwefel zugleich Blei enthalten und in vielen anderen Fällen. Sie muss auch anwendbar sein zur Bestimmung des Phosphors in phosphorhaltigen Kohlenstoffverbindungen, im Allgemeinen zur Bestimmung aller Grundstoffe, welche von Salpetersäure zu Producten oxydirt werden, welche mit Bleioxyd feuerbeständige Verbindungen geben.

(Mulder scheik. Anteekn. **1**, 3, p. 136.)

LXIII.

Notizen.

1) Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsproducte des Legumins beim Kochen mit Schwefelsäure.

Von

H. Ritthausen.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei Mittheilung von Untersuchungen über das Legumin und Conglutin (dies. Journ. **103**, 65—85, 193—216, 273—277) erwähnte ich auch eines Zersetzungsproducts derselben (**103**, 233—238), einer Nhaltigen Säure von der Zusammensetzung:

C	39,46
H	6,14
N	12,04
O	42,36

welche ich, vorbehaltlich weiterer Untersuchung, Legaminsäure nannte.

Nachdem ich nun diese Untersuchung, welche zur Zeit der Publication der bis dahin gewonnenen Resultate für einige Zeit unterbrochen wurde, vor einiger Zeit wieder aufgenommen habe, erkannte ich, dass die Legaminsäure ein Gemisch von 2 Aminsäuren sei, die von einander zu trennen, allmählich gelang.

Die *eine* dieser Säuren, welche in *schönen, stark glänzenden rhombischen Prismen*, oder auch in *Blättern* krystallisirt, ist nach zahlreichen Analysen der freien Säure, des sehr charakteristischen, schwerlöslichen Cu-salzes, ferner des Ba- und

Ag-salzes nichts anderes als *Asparaginsäure*, $C_4H_7NO_4$. Durch Zersetzung derselben mit salpetriger Säure wurde eine Säure gewonnen, die in *ihren Reactionen mit der Aepfelsäure übereinstimmt*.

Eine in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der aus Legumin erhaltenen Säure übereinstimmende Substanz gewann Herr Dr. Kreusler, welcher auf meine Veranlassung hierauf bezügliche Untersuchungen anstellte, aus Eiereiweiss, Milch-Caseïn und einer Abkochung von Hornspänen mit Schwefelsäure, wonach es wenig zweifelhaft ist, dass auch aus *thierischen Proteïnstoffen* Asparaginsäure entsteht.

Die *zweite Säure* krystallisirt constant in *sehr schönen, stark glänzenden rhombischen Tetraëdern*, erwies sich aber schliesslich als *Glutaminsäure*, $C_5H_9NO_4$, welche ich aus den Proteïnkörpern des Weizenklebers und dem Conglutin der Lupinen, stets in *rhombischen Oktaëdern* krystallisirt erhalten habe.

Asparginsäure und Glutaminsäure sind homolog, ebenso die Aepfelsäure und Glutansäure, den Zersetzungsproducten der ersteren bei Einwirkung salpetriger Säure.

Da die ausführlichen Mittheilungen hierüber, ebenso die des Herrn Dr. Kreusler bald folgen werden, will ich nur noch bemerken, dass Herr Prof. G. vom Rath die Güte gehabt hat, die nothwendigen krystallographischen Bestimmungen auszuführen, deren Mittheilung gleichzeitig erfolgen wird.

Neben diesen beiden genannten Säuren scheint noch eine dritte vorhanden zu sein, mit deren Isolirung und Ermittlung ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften ich noch beschäftigt bin.

Bonn, den 20. April 1869.

---

2) Ueber eine neue mit dem Toluidin isomere Base.

Rosenstiehl beschreibt (Compt. rend. t. 67, p. 45) eine neue, in einem von Coupier in den Handel gebrachten Toluidin, aufgefundene Base, zu deren Darstellung man folgendermassen verfährt.

Setzt man zu dem unter 0° C. abgekühlten Handelspro-

duct ein wenig Wasser, so erstarrt ein Theil der Masse, während ein anderer flüssig bleibt. Diese Flüssigkeit, welche zur Darstellung der neuen Base dient, wird in die Oxalsäureverbindung umgewandelt, welche man mit alkoholfreiem Aether behandelt. Ein Theil löst sich nicht und stellt reines oxalsaures Toluidin dar, der andere lösliche Theil ist eine in Aether, Alkohol und Wasser lösliche Oxalsäureverbindung, welche mit Natronlauge zersetzt eine flüssige Base liefert. Die Reinheit dieser Base wurde dadurch constatirt, dass dieselbe in die Chlorverbindung umgewandelt, diese durch fractionirte Krystallisation in 4 Portionen getrennt, und dann die Löslichkeit dieser Portionen in Wasser bestimmt wurde. Da diese für alle gleich war, so wurde das als ein Beweis für die Reinheit der Base angesehen.

Die neue Base über geschmolzener Pottasche rectificirt ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich an der Luft nach und nach färbt. Sie riecht wie Toluidin. Spec. Gew. 1,0002, sie siedet bei 198° C. unter 744 Mm. Druck.

Die Formel derselben ist nach der Analyse, welche noch durch die des Oxamids controlirt wurde, C_7H_9N, also isomer mit dem Toluidin, und schlägt Vf. für die neue Base den Namen *Pseudotoluidin* vor. Dieselbe ist weder identisch mit dem Methylamin, welches bei 192° C., noch mit dem Benzylamin, welches bei 183° C. siedet.

Die Form und die Löslichkeit ihrer chlor- und oxalsauren Verbindung unterscheidet sie bedeutend von den entsprechenden Verbindungen des Toluidins; ebensowenig stimmen die Farbenreactionen der Lösungen dieser Salze mit denen des Toluidins überein.

Mit Arsensäure erhitzt giebt das Pseudotoluidin kein Roth; mischt man es jedoch mit krystallisirtem Toluidin, so entsteht eine rothe Farbe.

Mit Anilin gemischt giebt es mit Arsensäure eine dem Fuchsin ähnliche rothe Farbe, welche sich jedoch von den Salzen des Rosanilins durch die Löslichkeit ihrer Base in Aether, und durch grössere Löslichkeit der Salze in Wasser unterscheidet.

Da das Anilin des Handels weniger Anilin als früher,

aber mehr Pseudotoluidin enthält, so schliesst der Vf., dass auch die rothen Farbstoffe nicht mehr aus reinen Rosanilinsalzen bestehen, sondern ein Gemenge dieser, mit den aus Pseudotoluidin entstehenden Farbstoffen sind.

Werden die Salze des Pseudotoluidins mit Chlorkupfer gemischt auf Baumwolle gebracht, so geben sie ein violettes Schwarz, während die Salze des Anilins die Zeuge blauschwarz färben.

---

3) Verhalten des Zinkäthyls gegen Sauerstoff.

Wenn nach Frankland und Duppa (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 33) Zinkäthyl in Aether gelöst mit trocknem Sauerstoff behandelt wird, so bilden sich dicke weisse Nebel, so lange erst die Hälfte des zur völligen Oxydation erforderlichen Gases absorbirt ist. Die Flüssigkeit beginnt dann trübe zu werden und setzt ein weisses Pulver ab, indem die andere Hälfte des Sauerstoffs verschluckt wird.

Setzt man im ersten Stadium vor vollendeter Oxydation Wasser hinzu, so entweicht Aethylhydrür, im zweiten Stadium hat Wasser gar keine Wirkung.

Das Product der ersten Einwirkung besteht in dem Zinkäthyläthylat, $Zn(C_2H_5)_2 + O = ZnC_2H_5(C_2H_5O)$, welches völlig in Aether löslich ist und durch Wasser in Zinkoxydhydrat, Alkohol und Aethylhydrür zerfällt.

Das Endproduct besteht in Zinkäthylat, $Zn(C_2H_5O)_2$, welches aus ersterem durch Absorption von noch O entsteht.

Wanklyn hat durch sein Zinkmethyljodid zuerst auf derartige Verbindungen aufmerksam gemacht und Buttlerow stellte das Zinkmethylomethylat ($ZnCH_3(CH_3O)$) in fast reinem Zustand dar. Dass er das Zinkmethylat (das Endproduct) nicht gewinnen konnte, beruht wahrscheinlich darin, dass das in seinen Versuchen angewandte Jodmethyl kein Lösungsmittel für das im ersten Stadium sich bildende Zinkmethylomethylat war.

LXIV.

Ueber Isomerien bei den Naphtalinabkömmlingen.

Von

Louis Schaeffer.

Unter den theoretischen Speculationen, welche zum Zwecke haben, die Constitution der chemischen Verbindungen aufzuklären, haben sich diejenigen wohl am fruchtbarsten erwiesen, welche von dem Studium der Isomerien ausgehen.

Die Existenz isomerer Verbindungen ist es zunächst, welche uns nöthigt, Verschiedenheiten in der Gruppirung der Atome gleichzusammengesetzter Körper anzunehmen. Die Zahl, die Entstehungsweise und die Umwandlungen isomerer Verbindungen gaben sodann die Anhaltspunkte, auf welche wir unsere Vorstellung über die Constitution der Körper stützen.

So scheint sich aus den Isomerien, welche bei den Abkömmlingen des Benzols vorkommen, der symmetrische Bau dieses eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs ableiten zu lassen.

Da nämlich durch Ersetzung nur eines Wasserstoffatoms im Benzol bisher niemals isomere Verbindungen erhalten worden sind, dagegen zahlreiche Isomerien unter den durch Ersetzung mehrerer Wasserstoffatome entstandenen Körpern vorliegen, so kann angenommen werden, dass sämmtliche Wasserstoffatome des Benzols in gleicher Lagerung sich befinden, also keine absolute Verschiedenheit der von anderen Atomen oder Gruppen einzunehmenden Plätze vorliegt, während dagegen durch die relativ verschiedene Stellung mehrerer in das Benzol eingetretener Elemente Isomerie entsteht.

Sollte es nun aber gelingen z. B. isomere Toluole darzustellen, wie Herr Prof. Kolbe*) in seiner neuesten Schrift über die Kohlenwasserstoffe voraussieht, so würde dadurch die Symmetrie des Benzols aufs Bestimmteste widerlegt werden.

In dem Studium der Isomerien liegt also auch hier die Entscheidung der Frage nach der Constitution.

*) Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe p. 17.

Das Naphtalin ist ein Kohlenwasserstoff, der sich in seinem chemischen Verhalten aufs Engste dem Benzol anschliesst. Bei seinen Abkömmlingen sind schon vor langer Zeit Isomerien der oben näher bezeichneten einfachsten Art beobachtet worden. Die Naphtalinsulfosäuren sind es gewesen, an denen schon der Entdecker derselben, der berühmte Faraday*), Verschiedenheiten beobachtet hat, obwohl beide gleichzeitig durch denselben Process, durch directe Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtalin, entstehen.

Später stellte Berzelius**) die Säuren dar und hob besonders als Unterschiede die abweichende Löslichkeit einer Reihe von Salzen hervor.

In neuester Zeit hat Merz***) diese Versuche wieder aufgenommen und ist es diesem gelungen eine Methode aufzufinden, nach welcher bei jeder Operation α- und β-Naphtalinmonosulfosäuren neben einander entstehen.

Da nun bis jetzt weder isomere Chlor-, Brom- noch Nitrosubstitutionsproducte des Naphtalins bekannt geworden sind, so ist es auffallend, dass gerade die Schwefelsäure isomere Derivate bildet. Namentlich da die Isomerie nur in den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der Salze hervortritt, liegt die Vermuthung nahe, dass vielleicht der Krystallwassergehalt oder irgend ein anderer unbedeutender Umstand die Veranlassung zu der Verschiedenheit des Verhaltens sein könne.

Findet in Wirklichkeit eine Isomerie der Sulfosäuren statt, so muss diese auch in anderen einfachen Derivaten, so vorzüglich in den einfachen Hydroxylderivaten, den Naphtalinalkoholen, die aus den erwähnten Säuren entstehen, vorhanden sein.

Nun hat sich aber schon Eller†) mit dieser Frage beschäftigt und gefunden, dass aus den beiden naphtalinmonosulfosauren Bleisalzen *gleiche* Naphtole erhalten werden.

Es schien mir diese Frage zu wichtig, um auf dieses eine

*) Philosophic. Transact. 2, 140.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 28, 9.

***) Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 393.

†) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. Jahrg. 1, p. 165.

Resultat hin sie als entschieden zu betrachten. Denn ist ein Mal eine Isomerie in den Sulfosäuren vorhanden, so ist nicht einzusehen, wie dieselbe in den aus diesen Säuren entstehenden Naphtolen verschwunden sein sollte.

Die zur endlichen Entscheidung angestellten Untersuchungen haben in der That die Existenz zweier isomerer Naphtole unzweifelhaft festgestellt.

Die nach der Methode von Merz dargestellten Sulfosäuren wurden in Wasser eingetragen, mit reinem kohlensauren Blei, welches ich mir zu diesem Zwecke besonders sorgfältig dargestellt hatte, neutralisirt und zum Sieden erhitzt. Die heisse Flüssigkeit setzt, wie Merz angiebt, sehr schnell das schwefelsaure Blei ab, sie ward davon abfiltrirt und der Krystallisation überlassen. Nach 24 Stunden hatte sich eine dicke Kruste warzenförmig zusammengehäufter Krystallblättchen abgeschieden, die das Merz'sche β-naphtalinsulfosaure Blei darstellen. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, abgepresst, mit Alkohol behandelt, um etwa vorhandenes α-naphtalinsulfosaures Blei zu entfernen, und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren, zuletzt aus Alkohol, gereinigt.

Die vom β-naphtalinsulfosauren Blei abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schied sich eine dicke Kruste ab, die aus einer dichten Masse weicher Krystalle bestand. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und mit der zehn- bis zwölffachen Menge Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung wurde von der kleinen Menge ungelöst gebliebenem β-naphtalinsulfosauren Blei abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand krystallisiren gelassen.

Nach dem Erkalten war die ganze Masse zu einer aus kleinen Krystallblättchen bestehenden Masse erstarrt, die nur noch wenig Mutterlauge einschloss. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge getrennt waren, wurden sie durch öfteres Umkrystallisiren, zuletzt aus Alkohol, rein erhalten.

Im reinen Zustande zeigten beide Salze die von Merz angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Die Bleisalze wurden zur Darstellung der freien Säuren in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom abgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt und auf dem Wasserbade, zuletzt im Recipienten der Luftpumpe, zur Krystallisation gebracht.

Die freien Säuren sind einander sehr ähnlich, sie bilden weisse, blättrige, krystallinische Massen, die sich fettig anfühlen. Ein Zerfliessen an der Luft, wie es Faraday angiebt, wurde bei keiner beobachtet. Auch Berzelius hat diese Eigenschaft bestritten. Die α-Säure schmilzt bei 90 bis 92°, die β-Säure hingegen erst bei 110—112°.

Ausser dem Bleisalze habe ich noch die Silbersalze dargestellt. Das α-naphtalinsulfosaure Silber krystallisirt in kleinen weissen zu Warzen vereinigten Blättern. In Wasser ist es leicht löslich. Das β-naphtalinsulfosaure Silber krystallisirt in kleinen nicht zu Warzen vereinigten Blättern. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Beide Salze sind wasserfrei.

Da ich durch meine Untersuchungen die Angaben von Merz über die Verschiedenheit der beiden Säuren vollständig bestätigt fand, so ging ich zu der Darstellung der Hydroxylderivate, durch Schmelzen der Bleisalze mit Kalihydrat in einer Silberschale, über.

I. Darstellung der Naphtole, $C_{10}H_7 . OH$.

Es ist gewiss von Interesse, zu sehen, mit welcher Genauigkeit Berzelius diesen Process studirt und offenbar bis zur Bildung von Naphtol durchgeführt hat. Der berühmte Forscher sagt in der oben citirten Abhandlung p. 14:

„Ich erhitzte naphtalinsulfosaures Kali mit Kalihydrat im Platintiegel bis zum Entweichen von Naphtalin. Beim Lösen der Masse in Wasser roch sie nach Kreosot und liess eine schwarzbraune Substanz ungelöst zurück. Die Lösung war dunkelgelb gefärbt, gab mit Salzsäure einen weisslichen Niederschlag, der schwierig niedersank und dann aus feinen Krystallfedern bestand. Von dieser Substanz wurde aus dem in Wasser Unlöslichen mehr durch Alkohol ausgezogen. . . . . Die mit Salzsäure sauer gemachte Flüssigkeit roch nach

schwefliger Säure, die beim Erhitzen bis zum Kochen in Menge daraus entwickelt wurde."

Berzelius hat die durch Salzsäure abgeschiedenen „Krystallfedern", wie er hinzufügt, nicht näher untersucht, dass sie in Wirklichkeit Naphtol sind, hat Eller gezeigt.

Die Darstellung der Naphtole wurde mit den reinen Salzen in folgender Weise vorgenommen. Jedes der Bleisalze wurde in das Doppelte der äquivalenten Menge schmelzendes Aetzkali eingetragen und unter fortwährendem Umrühren die Masse im Schmelzen erhalten. Es tritt alsbald eine eigenthümliche ziegelrothe Färbung der Masse ein, die durch alle Nuancen des Braun bis zum Schwarzgrün übergeht, dabei schäumt die Masse schwach. Sobald die schwarzgrüne Färbung eintrat, wurde der Schmelzprocess unterbrochen. Nach dem Erkalten wurde die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure übersättigt und das abgeschiedene Naphtol, gemischt mit Chlorblei, abfiltrirt, in einen Kolben gebracht und mittelst Wasserdämpfen der Destillation unterworfen.

α-Naphtol.

Das α-Naphtol, als solches bezeichne ich das, welches aus dem Merz'schen α-naphtalinsulfosauren Blei erhalten wurde, lässt sich leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren, es verdichtet und scheidet sich meist schon im Kühlrohre krystallinisch aus. Um das Verstopfen der Kühlröhre zu vermeiden, ist es nöthig, einen Kühler mit möglichst weiter Röhre anzuwenden und bei länger dauernden Destillationen zeitweise eine Reinigung des Rohrs vorzunehmen.

Das so erhaltene α-Naphtol bildet kleine weisse, sehr leichte, stark seidenglänzende Nädelchen. Löst man es nochmals in Wasser und lässt langsam erkalten, so erhält man es in langen dünnen Nadeln, zuweilen aber auch in kleinen Krystallblättern.

Es besitzt einen schwach phenolartigen Geruch, sein Staub erregt starkes Niessen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr schwer aber in kaltem Wasser. Heisses Wasser löst es etwas, und scheidet es nach

dem Erkalten krystallinisch aus. Mit weniger Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, erhitzt, schmilzt es zu öligen, in Wasser untersinkenden Tropfen, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarren. Gelinde erwärmt sublimirt es in kleinen weissen stark glänzenden Nadeln. Sein Schmelzpunkt wurde bei 94° gefunden. Eller*) giebt für sein Naphtol den Schmelzpunkt bei 92° an und Griess**) für das aus salpetersaurem Diazonaphtalin erhaltene Naphtol bei 91°. Es verbrennt mit leuchtender, starkrussender Flamme und hinterlässt eine stark aufgeblähte, poröse Kohle. Es siedet unzersetzt bei 277° (uncorrig.). Bringt man eine wässrige Lösung auf Fichtenholz, befeuchtet mit Salzsäure und setzt dem directen Sonnenlichte aus, so tritt nach einiger Zeit eine eigenthümliche Grünfärbung ein, die nach längerer Zeit in Braunroth übergeht. Dieselbe Färbung erfolgt auch im gewöhnlichen Tageslichte, nur tritt sie dann viel langsamer ein. Setzt man zu einer wässrigen Lösung Chlorkalklösung, so tritt sofort eine tief dunkelviolette Färbung ein, die beim Erwärmen sogleich, in der Kälte nach einiger Zeit in Rothbraun übergeht, unter Abscheidung brauner Flocken. Bei Zusatz von Ammoniak verschwindet die Färbung beim Erwärmen.

Die Analyse ergab bei Anwendung von:

1) 0,2317 Grm. 0,7066 Grm. CO_2 und 0,1213 Grm. H_2O.
2) 0,2133 Grm. 0,6507 Grm. CO_2 und 0,1072 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_{10}	120	83,33	83,16	83,21
H_8	8	5,55	5,78	5,58
O	16	11,12	—	—
	144	100,00		

β-Naphtol.

Die Reinigung des β Naphtols, des aus dem β-naphtalinsulfosauren Blei erhaltenen Products, stiess bei der Destillation durch Wasserdämpfe auf Hindernisse. Es liess sich nur zum kleinsten Theil durch Einleiten von Wasserdämpfen überdestilliren, die Hauptmasse blieb im Rückstande, theils

*) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1. Jahrg., p. 165.

) Lond. R. Soc. Proc. **12, 418.

in Wasser gelöst, theils als ölige Schicht ausgeschieden. Zu seiner Reinigung musste deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden, und da Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol nicht zum Ziele führte, so wurde es in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und nach dem Erkalten das ausgeschiedene Naphtol noch mehreremale in dieser Weise umkrystallisirt.

Das so erhaltene β-Naphtol bildet farblose stark seidenglänzende Krystallblätter, es riecht nur äusserst schwach, sein Staub erregt ebenfalls starkes Niessen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; in heissem Wasser ist es schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen krystallinischen Blättern aus. Wie das α-Naphtol schmilzt es mit weniger Wasser als zur Lösung erforderlich ist, zu einer öligen Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Beim gelinden Erwärmen sublimirt es, ohne vorher zu schmelzen und bildet feine weisse Krystallnadeln. Sein Schmelzpunkt wurde bei 122° beobachtet. Es lässt sich unzersetzt destilliren und siedet bei 285—290°.

Befeuchtet man einen Fichtenspahn mit einer wässrigen Lösung, fügt Salzsäure hinzu und setzt dem Sonnenlichte aus, so tritt eine ähnliche grüne Färbung wie beim α-Naphtol ein, die auch, wie dort, nach längerer Zeit in Rothbraun übergeht. Das Erscheinen der grünen Färbung und der Uebergang in die rothe erfolgt aber hier bedeutend schneller. Eine wässrige Lösung mit Chlorkalklösung versetzt, färbt sich schwach gelb, beim Ueberschuss von Chlorkalk verschwindet die Färbung wieder, fügt man Ammoniak hinzu und erhitzt, so scheiden sich unter fortwährender Gasentwicklung gelbe Flocken ab. Diese Reaction ist die einfachste und charakteristischste zur Unterscheidung der beiden Naphtole.

Bei der Analyse ergaben

1) 0,2214 Grm. 0,6747 Grm. CO_2 und 0,1120 Grm. H_2O.
2) 0,2416 Grm. 0,7372 Grm. CO_2 und 0,1240 Grm. H_2O.

	Ber.		Gef.	
			1.	2.
C_{10}	120	83,33	83,11	83,21
H_8	8	5,55	5,69	5,71
O	16	11,12	—	—
	144	100,00		

Aus der Verschiedenheit des Verhaltens beim Destilliren mit Wasserdämpfen erklärt sich die Angabe von Eller, dass aus beiden Naphtalinsulfosäuren gleiche Naphtole erhalten werden. Wenn nämlich die Salze nicht vollständig getrennt worden sind, so entsteht bei dem Schmelzen natürlich ein Gemenge der beiden Naphtole, aus welchem beim Destilliren mit Wasserdämpfen nur das α-Naphtol erhalten wird.

Wie aus den Analysen hervorgeht, ist sowohl das aus dem α-naphtalinsulfosauren Blei als auch das aus dem β-naphtalinsulfosauren Blei durch Schmelzen mit Kalihydrat entstandene Product ein Monohydroxylderivat des Naphtalins und die Unterschiede der Säuren bleiben vollkommen deutlich erhalten. Auch gelingt es nicht, eins der beiden Naphtole in das andere überzuführen. Jedes derselben wurde mit Wasser auf 170—180° im verschlossenen Rohre erhitzt, ohne dass die charakteristischen Eigenschaften dadurch sich geändert hätten.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen die beiden Naphtole in den von mir untersuchten Fällen ein ganz analoges Verhalten wie das Monohydroxylderivat des Benzols, wie das Phenol. Man kann, wie das Kekulé *) für das Phenol gethan hat, die Umwandlungen der Naphtole in zwei Gruppen theilen:

1) Solche, bei denen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ersetzt wird, und
2) solche, bei welchen der Wasserstoff des Benzols substituirt wird.

Zu der ersten Classe gehören die von mir nun zu beschreibenden Verbindungen des Naphtols mit Metallen, Naphtolkalium, Naphtolnatrium, Naphtolbaryum, die Naphtoläthyläther und die Phosphorsäurenaphtoläther, zu der zweiten Gruppe von Derivaten gehören die Carboxylsäuren und die Sulfosäuren.

Was die Stellung des Naphtols in Beziehung auf die Alkohole und Säuren der fetten Reihe anbelangt, so ist ihm wohl ein ähnlicher Platz einzuräumen, wie dem Phenol ange-

*) Kekulé, Lehrbuch der organ. Chemie 3, 5.

wiesen worden ist. Es lässt sich als Säure betrachten, denn es nimmt Metalle aus Oxydhydraten auf, und doch ist es wiederum eine sehr schwache Säure, denn es wird aus seinen Metallverbindungen, aus seinen Salzen, schon durch die Kohlensäure wieder abgeschieden. Deutlicher tritt der Charakter einer Säure in dem bis jetzt einzigen bekannten Nitrosubstitutionsproducte, dem von Martius*) entdeckten Binitronaphtol hervor. Wie das Phenol durch Substitution von 3 Wasserstoffatomen durch die Nitrogruppe zu einem Körper mit dem Charakter einer entschiedenen Säure wird, so nimmt auch das Naphtol im Binitronaphtol einen unverkennbar sauren Charakter an. Es verbindet sich das Binitronaphtol mit Kali, Ammoniak, Kalk etc. zu Körpern, die vollständig die Eigenschaften von Salzen besitzen.

Andererseits nähert sich das Naphtol auch den Alkoholen, indem es mit Säuren neutrale Aether bildet, so der weiter unten zu besprechende neutrale Phosphorsäureäther. Hauptsächlich aber ist es in Anbetracht seiner Constitution — als Hydroxylderivat eines Kohlenwasserstoffs — als Alkohol zu betrachten.

II. Naphtolate.

Mit Natrium behandelt entwickeln beide Naphtole beim Schmelzen Wasserstoff und es entstehen Natriumnaphtolate. Ganz dieselben Körper entstehen, wenn die Naphtole mit Natron- oder Kalihydrat geschmolzen werden, oder wenn die Naphtole in wässrige oder alkoholische Lösungen von Natron- oder Kalihydrat oder eine wässrige Lösung von Barythydrat eingetragen werden. Diese Körper sind indessen von mir noch nicht in reinem Zustande erhalten worden. Die Lösungen lassen sich nicht durch Wärme eindampfen, da sie immer dabei Naphtol ausscheiden. Das Schmelzproduct äquivalenter Mengen von Kalihydrat oder Natronhydrat mit Naphtol ist immer durch fremde Beimischungen dunkel gefärbt und durch Auflösen von Alkalimetallen in den geschmolzenen Naphtolen gelingt es nicht, alles Naphtol in die Metallverbindung überzuführen, es ist stets neben unverbrauchtem Natrium noch

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 80.

Naphtol vorhanden. Die wässrigen Lösungen der Naphtolate werden nicht nur beim Eindampfen auf dem Wasserbade, sondern auch beim Einleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung von Naphtol zersetzt. Das Baryumnaphtolat liess sich ebensowenig wie Alkalinaphtolate rein erhalten.

III. Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7OC_2H_5$.

Löst man Naphtol in Alkohol, setzt die äquivalente Menge Kalihydrat hinzu, erwärmt schwach bis zum Lösen des Kalis, bis also alles Naphtol in Naphtolkalium übergeführt worden ist, fügt dann einen Ueberschuss von Jodäthyl hinzu und digerirt auf dem Wasserbade mit aufsteigendem Kühler, so bemerkt man bald eine Abscheidung von Jodkalium. Nach Beendigung der Operation wurde das abgeschiedene Jodkalium entfernt, der Alkohol verjagt und die rückständige ölartige Masse, mit etwas Jodkalium noch verunreinigt, in einem Kolben mit Wasser gebracht und mit Wasserdämpfen überdestillirt.

α-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7OC_2H_5$.

Dieser Aether destillirt sehr leicht mit den Wasserdämpfen über, und scheidet sich in der Vorlage in öligen Tropfen aus, die auch nach längerer Zeit nicht erstarrten. Sie wurden mittelst eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt, das Wasser, welches dem Aether beigemengt war, durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entfernt, und der trockne Aether der Destillation unterworfen. Auf diese Weise erhalten, stellt er ein schwach gelblich gefärbtes, in Wasser untersinkendes, eigenthümlich riechendes Oel dar, das bei 272° (corrig. 280,7°) siedet. Beim Abkühlen bis auf — 5° erstarrte es noch nicht. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether und Chloroform. In Wasser löst es sich nicht.

Die Analyse ergab bei Anwendung von

0,2259 Grm. 0,6906 Grm. CO_2 und 0,1470 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{12}	144	83,72	83,40
H_{12}	12	6,98	7,03
O	16	9,30	—
	172	100,00	

Demnach ist der beschriebene Körper der Naphtoläthyläther und kommt ihm die oben angegebene Formel zu.

β-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7OC_2H_5$.

Der β-Naphtoläthyläther geht beim Destilliren mit Wasserdämpfen ebenfalls leicht über, scheidet sich aber in Oeltropfen aus, die theilweise schon im Kühlrohre, vollständig aber in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarren. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt, und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Die trockne Krystallmasse ward nochmals aus absolutem Aether umkrystallisirt.

So gereinigt, ist der β-Naphtoläthyläther eine fast farblose, krystallinische Masse. Er besitzt einen äusserst angenehmen und feinen, an Ananas erinnernden Geruch. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, in Wasser ist er so gut wie unlöslich, ertheilt diesem aber seinen angenehmen Geruch. Sein Schmelzpunkt wurde bei 33° gefunden. So lange der Körper noch nicht ganz trocken ist, schmilzt er bereits durch die Wärme der Hand. In absolutem Alkohol gelöst, erstarrt er nach dem Verdunsten des Alkohols nur äusserst langsam, ebenso verhält sich eine Lösung in gewöhnlichem Aether. Aus absolutem Aether krystallisirt er in Folge der Abkühlung beim Verdunsten des Aethers sofort.

Die Analyse ergab bei Anwendung von

0,2486 Grm. 0,7609 Grm. CO_2 und 0,1589 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{12}	144	83,72	83,47
H_{12}	12	6,98	7,08
O	16	9,30	—
	172	100,00	

Es kommt demnach dieser Verbindung die schon angeführte Formel, welche mit der Formel des aus dem α-Naphtol entstandenen Aethers identisch ist, zu.

Die Verschiedenheit der beiden Naphtole tritt, wie zu erwarten war, in den Aethylverbindungen noch viel deutlicher hervor, als in den Naphtolen selbst. Während die Naphtole beide feste Körper sind und sich äusserlich kaum von einander unterscheiden lassen, ist der eine der Aether selbst bei

— 5° noch nicht fest, während der andere erst bei + 33° flüssig wird. Der eine riecht schwach und fast unangenehm, dagegen besitzt der andere einen starken, äusserst lieblichen und angenehmen Geruch.

In ähnlicher Weise lassen sich die Naphtole auch in Acetyläther überführen, wenigstens wirkt Chloracetyl unter Salzsäureentwicklung auf dieselben ein und bildet Körper, die vom Naphtol verschieden sind. Näher untersucht wurden diese Producte noch nicht.

IV. Phosphorsäure-Naphtoläther, $PO\begin{cases}OC_{10}H_7\\OC_{10}H_7\\OC_{10}H_7\end{cases}$.

Phosphorchlorid wirkt auf Naphtol bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig ein, erwärmt man aber ein Gemisch äquivalenter Mengen gelinde auf dem Wasserbade, so tritt bald ein starkes Aufschäumen der Masse und heftige Salzsäureentwicklung ein. Nachdem die Reaction beendet war, wurde die entstandene braune, zähe Masse in Wasser eingetragen, nach Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit Wasser und zuletzt mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen. Die zurückbleibende braune Masse ward in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und so lange aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis die Krystalle farblos erhalten wurden.

Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass die auf diese Art erhaltenen Producte nicht die anfangs erwarteten Naphtolinchlorüre waren, sondern neutrale dreibasische Phosphorsäurenaphtoläther.

α-Naphtolphosphorsäureäther.

Dieser Aether bildet kleine dichte Krystalle, die in Aether und Chloroform leicht löslich sind, in kaltem Alkohol sehr schwer, in siedendem aber sich leichter lösen. Eine bei Siedehitze gesättigte alkoholische Lösung scheidet fast die ganze Menge des gelösten Aethers in kleinen krystallinischen Massen aus. Es gelang nicht, den Aether in grösseren Krystallen zu erhalten. In Wasser ist er unlöslich, schmilzt aber darin beim Sieden zu farblosen Oeltröpfchen. Sein Schmelzpunkt wurde bei 145° beobachtet.

Eine Verbrennung ergab bei Anwendung von
0,2197 Grm. 0,6071 Grm. CO_2 und 0,0907 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{30}	360	75,63	75,37
H_{21}	21	4,41	4,58
P	31	6,51	—
O_4	64	13,45	—
	376	100,00	

Es ergiebt sich demnach aus diesen Zahlen die oben angeführte Formel. Eine Phosphorbestimmung wurde bei diesem Aether nicht gemacht, da dieselbe bei dem β-Aether ausgeführt worden war und die Zahlen, welche bei der Verbrennung erhalten wurden, unzweifelhaft auf die angegebene Zusammensetzung führen.

β-Naphtolphosphorsäureäther.

Es wurde dieser Körper in kleinen, dichten, krystallinischen Nadeln erhalten. Er ist farb- und geruchlos, löst sich leicht in Aether und Chloroform, in kaltem Alkohol ist er ziemlich schwer löslich; eine heiss gesättigte alkoholische Lösung setzt nach dem Erkalten den Aether in kleinen krystallinischen Nadeln ab. Wird eine alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so wird die Flüssigkeit milchig trübe, der Aether aber scheidet sich erst nach längerem Stehen ab. In Wasser ist er unlöslich, schmilzt aber darin beim Sieden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 108°.

Die Analyse ergab bei Anwendung von
1) 0,2653 Grm. 0,7524 CO_2 und 0,1140 H_2O.
2) 0,2172 Grm. 0,5989 CO_2 und 0,0950 H_2O.

Die Phosphorbestimmung ward durch Oxydation des Aethers im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure bei 170 bis 180° und Abscheiden der gebildeten Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, ausgeführt.

Es gaben 0,2535 Grm. 0,0572 PO_3Mg.

		Ber.	Gef.		
			1.	2.	3.
C_{30}	360	75,63	75,29	75,20	—
H_{21}	21	4,41	4,75	4,83	—
P	31	6,51	—	—	6,78
O_4	64	13,45	—	—	—
	476	100,00			

Aus diesen Zahlen ergiebt sich mit Sicherheit die oben angeführte Formel.

Neben diesen Aethern ward eine geringe Menge einer ölartigen Flüssigkeit erhalten, die nicht krystallisirte, chlorhaltig war und jedenfalls das erwartete Monochlornaphtalin darstellte.

Bis jetzt habe ich diesen Körper noch nicht näher untersuchen können.

Die Bildung von neutralem Phosphorsäureäther findet auch bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenol statt, wie dies Williamson*) und Scrugham nachgewiesen haben, nur ist dabei das Benzolchlorür das Hauptproduct und der Phosphorsäurephenoläther tritt in geringerer Menge auf.

Die Bildung des Phosphorsäurenaphtoläthers unter den obwaltenden Bedingungen ist leicht zu erklären. Wenn Naphtol und Phosphorchlorid auf einander wirken, so entsteht Naphtalinchlorür, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Wirkt das Phosphoroxychlorid auf weitere drei Moleküle Naphtol, so entsteht Phosphorsäurenaphtolaether und Salzsäure.

Der ganze Vorgang lässt sich durch die beiden folgenden Formelgleichungen ausdrücken:

$$1)\ C_{10}H_8O + PCl_3Cl_2 = P\begin{cases}OCl\\Cl\\Cl\end{cases} + C_{10}H_7Cl + HCl;$$

$$2)\ P\begin{cases}OCl\\Cl\\Cl\end{cases} + 3C_{10}H_8O = PO\begin{cases}C_{10}H_7O\\C_{10}H_7O\\C_{10}H_7O\end{cases} + 3HCl.$$

V. Carbonaphtolsäuren, $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\COOH.\end{cases}$

Eller**) hat die von Herrn Prof. Kolbe und Lautemann gefundene interessante Synthese der Salicylsäure auf das Naphtol angewandt, und hat gefunden, dass bei Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Naphtol bei Gegenwart trockner Kohlensäure sich diese letztere einfach an das

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **92**, 316.

**) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1. Jahrg., p. 248.

Naphtol anlagert und unter Entweichen von Wasserstoff das Natriumsalz einer Säure entsteht, die in ihrer Zusammensetzung ganz der Salicylsäure der Phenolreihe entspricht. Er hat diese Säure, die als Oxysäure der von A. W. Hofmann*) durch Destillation von oxalsaurem Naphtylamin, und von V. Merz**) durch Behandeln der Naphtalinmonosulfosäuren mit Cyankalium erhaltenen und von ersterem als Menaphtoxylsäure, von letzterem als Naphtalincarboxylsäure und Naphtoësäure bezeichneten Säuren, angesehen werden muss, Carbonaphtolsäure genannt.

Die Analogie dieser Säure mit den Oxysäuren des Benzols, speciell der Salicylsäure, zeigt sich auch in dem Verhalten derselben gegen Eisenchloridlösung***) und, wie ich weiter unten besprechen werde, in ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoff. Ich trage deshalb kein Bedenken, der Carbonaphtolsäure eine analoge rationelle Formel zu geben, wie sie den Oxysäuren des Benzols ertheilt worden ist.

$$\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right.}_{\text{Oxysäuren des Benzols}} \qquad \underbrace{C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}OH\\COOH.\end{matrix}\right.}_{\text{Carbonaphtolsäure}}$$

Da Eller, wie ich oben gezeigt habe, mit einem Gemenge von α- und β-Naphtol gearbeitet hat, so habe ich diese Reaction mit den vollkommen von einander getrennten Naphtolen wiederholt.

α-Carbonaphtolsäure.

Man erhält diese Säure nach der von Eller angegebenen Methode. Sie bildet, ganz wie die von Eller dargestellte Säure, sternförmig gruppirte Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihr Verhalten gegen Blei-, Kupfer- und Silberlösungen und gegen Eisenchlorid stimmt ganz mit dem von Eller angegebenen überein. Ihr Schmelzpunkt wurde nahezu wie dort gefunden, bei 185 bis 186° (E. 186—187°).

Nach diesen Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, dass diese beiden Säuren identisch sind.

---

*) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1. Jahrg., p. 38.

**) Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 33 u. N. F. 5, 70.

***) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1. Jahrg., p. 248.

Die Analyse ergab bei Anwendung von
0,2316 Grm. 0,6065 Grm. CO_2 und 0,0942 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{11}	132	70,21	70,06
H_8	8	4,25	4,43
O_3	48	25,54	—
	188	100,00	

Wird α-Carbonaphtolsäure mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre 4—5 Stunden auf 120—130° erhitzt, so wird sie zersetzt. Im Rohre ist nach dem Erkalten eine braune Flüssigkeit und eine braune, harzartige, zusammengeballte Masse. Letztere wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Es destillirte mit dem Wasser eine ölige Flüssigkeit über, die theilweise schon im Kühlrohre, vollständig aber im vorgelegten Kolben erstarrte. Die krystallinische Masse wurde vom Wasser getrennt, in heissem Wasser gelöst und so vollkommen weiss, in kleinen, krystallinischen Nadeln erhalten. Die Krystalle schmolzen bei 94° und besassen alle Eigenschaften des α-Naphtols.

Die Analyse ergab bei Anwendung von
0,2312 Grm. 0,7043 Grm. CO_2 und 0,1188 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{10}	120	83,33	83,12
H_8	8	5,55	5,71
O	16	11,12	—
	144	100,00	

Es ist demnach unzweifelhaft, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf α-Carbonaphtolsäure wieder α-Naphtol gebildet worden ist, und schliesst sich in dieser Beziehung die Carbonaphtolsäure auf das Engste den Oxysäuren des Benzols an, da, wie Graebe*) gezeigt hat, diese letzteren ebenfalls durch Jodwasserstoff zu Phenol reducirt werden.

β-Carbonaphtolsäure.

Ungleich schwieriger als die α-Carbonaphtolsäure ist die β-Carbonaphtolsäure darzustellen. Ich erhitzte β-Naphtol im Oelbade bis 125°, trug dann allmählich Natrium ein, während stets ein Strom Kohlensäure durch den Kolben geleitet wurde.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 143.

Nachdem die äquivalente Menge Natrium eingetragen war, wurde die Temperatur auf 130—135° gesteigert und längere Zeit, unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure, so hoch erhalten.

Nach dem Erkalten wurde die Masse in Wasser eingetragen und eben so behandelt als die α-Carbonaphtolsäure, dabei zeigte sich denn, dass sich nur eine sehr geringe Menge Säure gebildet hatte, während fast alles Naphtol als solches wieder erhalten wurde.

Ich wiederholte die Operation noch mehrere Male mit verschiedenen Abänderungen, so zerschnitt ich das Natrium möglichst, mischte es dann innig mit dem Naphtol, erwärmte nur sehr langsam, während immer trockne Kohlensäure eingeleitet wurde und erhitzte schliesslich noch längere Zeit auf 140°, trotzdem war die Ausbeute an Säure nicht grösser als im ersten Falle.

Mit der erhaltenen Säure stellte ich die von Eller mit der α-Carbonaphtolsäure ausgeführten Reactionen an, und es zeigte sich dabei eine grosse Aehnlichkeit der beiden Säuren. Die Blei-, Kupfer- und Silberniederschläge waren kaum von einander zu unterscheiden, nur die Färbung von Eisenchloridlösung war wesentlich eine andere. α-Carbonaphtolsäure erzeugt eine rein blaue Färbung, dahingegen die β-Säure eine tief schwarzviolette, tintenartige.

Eine Analyse gab Zahlen, die zeigten, dass die Säure noch nicht vollkommen rein war, und auf eine kleine Menge von noch darin enthaltenem Naphtol schliessen liessen.

Die schwierige Bildung der β-Carbonaphtolsäure erklärt es, dass Eller, trotz Anwendung eines Gemenges beider Naphtole, doch nur α-Carbonaphtolsäure erhalten hat.

VI. Naphtolsulfosäuren, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H.\end{matrix}\right.$

Lässt man concentrirte Schwefelsäure in gelinder Wärme auf die Naphtole einwirken, so entstehen die Naphtolsulfosäuren.

Zu ihrer Darstellung wurden die Naphtole mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure so lange auf dem

Wasserbade gelinde erwärmt, bis sich das Naphtol gelöst hatte. Die flüssige Masse wurde in Wasser eingetragen, wobei sich keine Spur von Naphtol abscheidet. Die saure Flüssigkeit ward zum Sieden erhitzt, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und die Lösung der naphtolsulfosauren Bleisalze nach dem Absetzen des schwefelsauren Bleis abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

α-Naphtolsulfosäuresalze.

Die zur Krystallisation eingedampfte Lösung des rohen Bleisalzes scheidet das Salz in kleinen krystallinischen Nadeln aus, die mit einer braunen harzartigen Masse mehr oder weniger verunreinigt sind. Zur weiteren Reinigung wurden sie zwischen Fliesspapier abgepresst, mit starkem, kalten Alkohol abgewaschen, nochmals abgepresst und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt.

Das so erhaltene Salz stellt weisse, kleine, warzenförmig zusammengehäufte undeutliche Nadeln dar. Es löst sich leicht in Wasser, etwas schwierig in Alkohol.

Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2930 Grm. 0,3919 Grm. CO_2, 0,0603 Grm. H_2O und 0,1350 Grm. SO_4Pb.

		Ber.	Gef.
C_{10}	120	36,75	36,48
H_7	7	2,14	2,37
O_4	64	19,61	—
S	32	9,81	—
½Pb	103,5	31,69	31,47
	326,5	100,00	

Ferner gaben 0,4023 Grm. beim Trocknen bei 100° einen Wasserverlust von 0,0394 Grm. oder 9,79 p.C., was einem Wassergehalte von 4 Mol. entspricht und würde demnach die Formel des α-naphtolsulfosauren Bleis

$$C_{10}H_6 \left.\begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix}\right\}_2 Pb + 4H_2O$$

sein.

Zur Darstellung des Kalksalzes der α-Naphtolsulfosäure ward eine Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom abgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt, der über-

schüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt und mit reinem kohlensauren Calcium neutralisirt. Die Lösung ward zur Krystallisation eingedampft, und die abgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das so erhaltene α-naphtolsulfosaure Calcium stellt farblose, stark glänzende Krystallblättchen dar. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol. Beim Erwärmen auf 100° zersetzt es sich, es wird braun und löst sich nicht mehr klar in Wasser.

Die Bestimmung des Krystallwassergehalts ward aus diesem Grunde im Vacuum über Schwefelsäure ausgeführt, und die Kalkbestimmung mit einem so getrockneten Salze gemacht.

Es verloren nach 30stündigem Trocknen 0,2586 Grm. Salz 0,0257 Grm. Wasser oder 9,93 p.C. 3 Mol. Wasser würden 10,00 p.C. erfordern.

Die Kalkbestimmung ward durch Behandeln des Salzes mit Schwefelsäure und nachheriges Glühen des schwefelsauren Kalks ausgeführt. Das Behandeln mit Schwefelsäure wurde so oft wiederholt, bis zwei aufeinander folgende Wägungen keine Gewichtsdifferenz zeigten. Es gaben 0,2302 Grm. Salz 0,0647 schwefelsaures Calcium oder 8,26 p.C. Calcium. Die Formel $C_{20}H_{14}O_8S_2Ca$ verlangt 8,23 p.C. Die Zusammensetzung des krystallisirten α-naphtolsulfosauren Calciums wird demnach durch die Formel

$$C_{10}H_6 \left. \begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix} \right\}_2 Ca + 3H_2O$$

ausgedrückt.

β-Naphtolsulfosäuresalze.

Die rohe Lösung des β-naphtolsulfosauren Bleis ward auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht. Die ausgeschiedenen noch gefärbten Krystalle wurden abgepresst, mit kaltem Alkohol gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Das β-naphtolsulfosaure Blei bildet kleine, silberglänzende, farblose, sehr leichte Krystallblättchen, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwieriger löslich sind. Es diente

dieses Salz zur Feststellung der Formel der β-Naphtolsulfosäure und der Zusammensetzung des entsprechenden Bleisalzes.

Zur Verbrennung und Bleibestimmung ward das Salz unter der Luftpumpe getrocknet.

Es gaben bei der Verbrennung des so getrockneten Salzes

0,3054 Grm. 0,4081 Grm. CO_2 und 0,0653 H_2O;

ferner 0,3054 Grm. 0,1412 Grm. SO_4Pb.

Daraus ergiebt sich:

		Ber.	Gef.
C_{20}	240	36,75	36,48
H_{14}	14	2,14	2,37
Pb	207	31,70	31,97
S_2	64	9,80	—
O_8	128	19,61	—
	653	100,00	

Die Wasserbestimmung ergab bei Anwendung von 0,2277 Grm. 0,0321 H_2O. Ferner bei 0,5007 Grm. 0,0705 Grm. H_2O, oder 14,08 p.C. und 14,09 p.C. Wasser. 6 Mol. Krystallwasser würden 14,19 p.C. verlangen.

Die Formel des krystallisirten β-naphtolsulfosauren Bleis ist demnach

$$C_{10}H_6\left.\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right\}_2 Pb + 6H_2O.$$

Um das Calciumsalz der β-Naphtolsulfosäure darzustellen, wurde genau so wie bei der Bereitung des entsprechenden α-Salzes verfahren.

Das so erhaltene β-naphtolsulfosaure Calcium bildet farblose, prachtvoll seidenglänzende, sehr leichte Krystallblätter. Beim Erwärmen auf 100° bräunt es sich und erleidet Zersetzung. Das Krystallwasser verliert es beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure vollständig. In Wasser und auch in Alkohol ist es löslich.

Es wurden aus 0,2554 Grm. des trocknen Salzes 0,0709 SO_4Ca erhalten und 0,2982 Grm. verloren nach 32stündigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 0,0455 Grm. H_2O.

Daraus ergiebt sich für das krystallisirte β-naphtolsulfosaure Calcium die Formel

$$C_{10}H_6\left.\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right\}_2 Ca + 5H_2O.$$

Die Unterschiede der Naphtolsulfosäuren sind nicht sehr bedeutend, sie treten wesentlich in den Löslichkeitsverhältnissen und dem Krystallwassergehalt ihrer Salze hervor.

So ist also nachgewiesen, dass die Isomerie der Naphtalinmonosulfosäuren in den Naphtolen und deren Abkömmlingen erhalten bleibt. Dazu kommt noch die in jüngster Zeit von Merz*) nachgewiesene Bildung einer von der oben erwähnten Naphtalincarboxylsäure verschiedenen Säure gleicher Zusammensetzung.

In diesen Säuren so wie in den Sulfosäuren und den Naphtolen liegen Fälle der in der Einleitung besprochenen einfachsten Isomerie vor.

Das Naphtalin ist also in dieser Beziehung vom Benzol wesentlich verschieden, mit dem es sonst so viel Aehnlichkeit zeigt.

Wenn nun auf Grund dieser Thatsachen eine Erklärung der Verschiedenheit von Naphtalin und Benzol, sowie eine Deutung der einfachsten Isomerien in den Abkömmlingen des ersteren versucht werden soll, so lässt sich dies am leichtesten aus der Kekulé'schen Benzoltheorie und der von Erlenmeyer**) vermutheten, durch die Arbeiten von Graebe***) sehr wahrscheinlich gemachten Constitution des Naphtalins herleiten.

Während das Benzol nach Kekulé's Auffassung ein symmetrisch geformter Ring von sechs Kohlenstoffatomen ist, dessen Wasserstoffatome sämmtlich in gleicher Lagerung sich befinden, bei dem es also gleichgültig ist, an Stelle welches Wasserstoffatomes ein anderes Element oder eine einwerthige Gruppe eintritt, so fasst Erlenmeyer das Naphtalin als eine Verbindung zweier Benzolringe auf in der Weise, dass beiden zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Diese Constitution erklärt das Auftreten der einfachsten Isomerien aus der absoluten Verschiedenheit der Wasserstoffatome des Naphtalins, von denen je 4 und 4 in gleicher Lagerung sich befinden.

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. **5**.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **137, 346.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **149**, 1.

Den isomeren Körpern wird dadurch eine Verschiedenheit der Constitution zugewiesen, wie sie das folgende Schema am Besten wiedergiebt. Durch A ist darin das Element oder die einwerthige Gruppe bezeichnet, welche an Stelle eines Wasserstoffatoms im Naphtalin getreten ist.

CH CH
AC C CH
HC C CH
HC CH

AC CH
HC C CH
HC C CH
HC CH

Nimmt man diese Anschauung an, so schliesst sich daran naturgemäss die weitere Frage, welchem der beiden Naphtole die eine und welchem die andere Constitution zuzuerkennen sei.

Man sieht nun leicht, dass vier der Wasserstoffatome des Naphtalins nach dieser Vorstellung denen des Benzols genau gleichartig gelagert sind, während die vier anderen, die den Verdichtungsstellen näher liegenden, daran verschieden erscheinen.

Die mehr oder weniger vollständige Analogie im Verhalten der betreffenden Körper mit den Benzolabkömmlingen dürfte also wohl als ein Criterium angesehen werden.

Nun zeigt das α-Naphtol in weit auffallenderer Weise Aehnlichkeit mit dem Phenol als das β-Naphtol.

Die grössere Reactionsfähigkeit des ersteren wurde bereits hervorgehoben. Namentlich die Bildung der α-Carbnaphtolsäure erfolgt mit grosser Leichtigkeit, während das β-Naphtol nur äusserst schwierig in der entsprechenden Weise umgeändert wird.

Dazu kommt, dass das α-Naphtol die Chlorkalkreaction mit dem Phenol theilt, während das β-Naphtol sich abweichend verhält.

Obwohl also einstweilen an eine Entscheidung der berührten Frage nicht gedacht werden kann, dürften diese Andeutungen doch als Material zur Lösung derselben angesehen werden.

———

LXV.

Ueber die Proteïnstoffe des Maissaamens.

Von

H. Ritthausen.

Nach Angaben von Gorham*) und Bizio wird angenommen, dass Maismehl, ähnlich dem Weizenmehl, mit Wasser zum Teig angerührt und dann ausgewaschen, einen kleberähnlichen, in Alkohol löslichen Rückstand hinterlasse. Gorham nannte diesen Körper Zeïn und scheint denselben für eine dem Mais eigenthümliche Substanz gehalten zu haben.

Berzelius erklärte dies Zeïn, wie aus seinem, in der Anmerkung vollständig angeführten Bericht über die Gorham'sche Untersuchung hervorgeht, für eine dem Taddei'schen Gliadin ähnliche Materie, ebenso Bizio, welcher es als aus Gliadin, Zymom und fettem Oel zusammengesetzt ansah. In verschiedenen chemischen Lehr- und Handbüchern, welche des Zeïns erwähnen**), wird es als Pflanzenleim aufgeführt.

Stepf, dessen Untersuchungen über das sogenannte Zeïn, ausgeführt im Laboratorium des Freiherrn von Bibra in

*) Berzelius, Jahresber. 2 (1822), p. 124. Es heisst daselbst: „Gorham in Cambridge in Amerika hat das Maismehl (Zea mays) analysirt, und folgende Bestandtheile gefunden: Stärkemehl 77, Eiweiss 2,5, Gummi 1,75, Zucker 1,45, Extractiv-Stoff 0,8, einen eigenthümlichen Stoff, den er Zeïne nennt, 3,0, holzartigen unlöslichen Stoff 3,0, erdige Salze 1,5, Wasser 9,0. Die Zeïne wird auf folgende Weise erhalten: Das Mehl wird mit Wasser macerirt, filtrirt und ausgewaschen. Das in Wasser nicht Aufgelöste wird mit Alkohol digerirt, und die nach 24 Stunden erhaltene Auflösung giebt, zur Trockniss abgedampft, die Zeïne. Sie ist gelb gefärbt, weich und biegsam, zähe und elastisch, ohne Geschmack und Geruch, und schwerer als Wasser. Sie entwickelt bei der Destillation kein Ammoniak, löst sich in Wasser und fetten Oelen nicht auf, wohl aber in Aether, Alkohol und Terpentinöl. Wird von Säuren und Alkalien wenig gelöst. Lässt sich in feuchtem Zustande lange aufbewahren, ohne zu faulen oder zerstört zu werden. Es scheint jedoch ganz derselbe Stoff zu sein, den Taddei Gliadin nennt, und der aus Weizen und Roggen erhalten wird."

**) Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie 1, 61.

Nürnberg, bis jetzt die ausführlichsten zu sein scheinen*), betrachtet es, entsprechend seinem Verhalten zu Alkohol, als ein Gemenge von *Pflanzenleim* und *Pflanzencaseïn* und fand in Bezug auf seine Zusammensetzung, dass es 15,6 p.C. Stickstoff enthalte.

Nachstehend theile ich nun die Resultate einer etwas ausführlichen Untersuchung des in Weingeist löslichen Proteïnkörpers des Maissaamens mit, die, obwohl sie die meisten Angaben von Stepf bestätigen, dennoch mit genügender Sicherheit darthun, dass das Zeïn weder Pflanzenleim, noch ein Gemenge von diesem mit Pflanzencaseïn ist, sondern eine dem „Glutenfibrin“ des Weizenklebers sehr ähnliche Substanz, welche dieser Aehnlichkeit zufolge am geeignetsten wohl als *Maisfibrin* zu bezeichnen ist. Hätte Stepf ausser den Bestimmungen des Gehalts an Stickstoff, deren Resultat mit den von mir erhaltenen sehr gut übereinstimmt, auch solche von Kohlenstoff und Wasserstoff ausgeführt, so würde sich unzweifelhaft ergeben haben, dass die Verschiedenheiten zwischen dem C-gehalt des sogenannten Zeïns und des Gliadins zu gross sind, abgesehen von den sonstigen Unterschieden, als dass beide Stoffe identificirt werden könnten.

Zur Untersuchung verwandte ich ein Gemenge mehrerer Varietäten Mais, welche während des Jahres 1868 im botanischen Garten der Akademie Poppelsdorf erbaut worden waren.

1) Ueber die angebliche Kleberbildung des Maismehls.

Stepf gelang es nicht, aus Maismehl, durch Auswaschen des daraus bereiteten Teiges, Kleber zu gewinnen. „Um das so eben beschriebene Zeïn“, sagt Stepf (a. a. O.), „darzustellen, habe ich 300 Grm. lufttrocknen Maismehls angewandt und zur Teigbildung 500 C.C. destillirtes Wasser verbraucht. Der angemachte Teig blieb eine gute Viertelstunde bei gewöhnlicher Zimmerwärme sich selbst überlassen, und wurde hierauf mit 1000 C.C. destillirten Wassers, nach und nach in geeigneter Menge zugesetzt, anhaltend durchgeknetet. Die ganze Masse nahm die Beschaffenheit eines dünnen Breies an

*) Dies. Journ. **76**, 88—96.

und das Mehl befand sich im Wasser suspendirt; von der erwarteten kleberähnlichen Substanz aber war nicht die Spur bemerkbar, während die Abscheidung des Klebers aus Weizenmehl auf gleiche Weise leicht gelang. Mehrere Versuche aus grösseren Quantitäten Maismehls das Zeïn abzuscheiden, waren ebenfalls erfolglos."

Diese Angaben haben sich als vollkommen richtig bestätigt; es gelang mir auf keine Weise, aus Mehl des angewandten Maisgemenges, das zu einem Teig angemacht war, durch Auswaschen mit Wasser einen, dem Weizenkleber auch nur ähnlichen Körper zu gewinnen. Der kurze, auch nach stundenlangem Stehen kaum klebrige Teig, zerging dabei in allen Fällen zu einer dünnen, losen, breiigen Masse.

Die Eigenschaften des in Alkohol löslichen, in reichlicher Menge vorhandenen Maisfibrins lassen irgend welche Kleberbildung auch als unmöglich erscheinen, wie aus dem Nachfolgenden klar werden wird; es muss daher die Ansicht, der Mais gehöre zu den *kleberbildenden Samen*, als *irrthümlich* aufgegeben werden. Schon die bekannte Thatsache, dass sich Maismehl ohne beträchtliche Beimischung anderer Mehlsorten nicht wohl verbacken lässt, deutet darauf hin, dass demselben ein dem Weizenkleber ähnliches Gemenge von Proteïnstoffen, das dem Teig die erforderliche Zähigkeit und Klebrigkeit ertheilt, fehlt.

Ob Maissorten existiren, welche ein kleberbildendes Mehl liefern, oder ob in gewissen Sorten bei Cultur in wärmeren Climaten, oder auch unter bestimmten Bodenverhältnissen das dem Weizenkleber ähnliche Gemisch von Proteïnkörpern gebildet werde, das sind Fragen, deren endgültige Beantwortung ausgesetzt bleiben muss, bis die nöthigen Untersuchungen mit geeignetem Material angestellt sind*).

---

*) Möglicherweise beruht die Annahme von der Kleberausscheidung aus Maismehl beim Auswaschen auf einer nicht ganz richtigen Deutung der von Gorham und Bizio gemachten Angaben; aus dem bereits angeführten Bericht von Berzelius scheint vielmehr hervorzugehen, dass der vermeintliche Maiskleber nichts anderes ist, als der in Wasser unlösliche und filtrirte Rückstand des Mehls, der mit dem Weizenkleber nichts gemein hat und alle in Wasser unlöslichen Bestandtheile enthält.

2) Darstellung des Maisfibrins.

Die Gewinnung dieser Substanz aus feinem Pulver von Maiskörnern oder auch aus Maismehl bietet im Ganzen wenig Schwierigkeiten; da hierbei jedoch einige charakteristische Eigenschaften der Substanz gut markirt werden, will ich das Verfahren etwas ausführlicher beschreiben.

Am geeignetsten wird zum Auflösen des Fibrins Spiritus von 80—85 p.C. Tr. (0,8631 — 0,85 spec. Gew.) angewendet und das Maispulver, sobald dasselbe nach der Extraction nicht noch weiter benutzt werden soll, damit so oft ausgekocht, als noch merkliche Mengen des Fibrins gelöst werden. Es genügt jedoch, um eine befriedigende Ausbeute zu erzielen, auf 40—50° C. zu erwärmen und den Weingeist bei dieser Temperatur etwa 1 Stunde einwirken zu lassen. Nach dreimaliger Behandlung ist das Maispulver fast vollständig erschöpft.

Die Extractionsflüssigkeiten werden völlig klar filtrirt und da bei der angegebenen Stärke des Weingeistes auch nach völliger Erkaltung keine Ausscheidung erfolgt, durch Abdestilliren von Spiritus concentrirt; die Destillation wird unterbrochen, sobald sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt, was in der Regel eintritt, wenn die Hälfte der letzteren übergegangen und der rückständige Weingeist bis auf einen Gehalt von 50—60 p.C. Alkohol geschwächt ist. Die verbliebene Lösung scheidet nun während der Abkühlung langsam fast die ganze Menge des Fibrins, gemischt mit einer grossen Masse röthlichen Fettes (sofern gelber oder röthlicher Maissamen angewandt ist) ab, in Form einer zusammenhängenden zähen, durchscheinenden dicken Haut, welche am Boden der Gefässe festsitzt und von welcher die überstehende klare Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Die Concentration der ursprünglichen Lösung darf nicht weiter als bis zu dem bezeichneten Punkte fortgesetzt werden; es scheidet sich, sobald dieselbe erreicht ist und der Weingeist unter etwa 50 p.C. Gehalt an Alkohol herabsinkt, mehr und mehr Fibrin schon in der Hitze aus, das dann in eine unlösliche Modification übergeht und für die weitere Behandlung verloren ist.

Das ausgeschiedene Gemenge von Maisfibrin und Fett kann nun direct der Einwirkung von absolutem Alkohol und Aether, diese nach einander angewandt, ausgesetzt werden, doch ist es empfehlenswerther, eins oder das andere der nachstehend angegebenen Verfahren zu befolgen, um den Proteïnkörper in möglichst reinem Zustande zu erhalten.

Man löst das Gemenge unter Erwärmung in Weingeist von etwa 90 p.C. Tr., concentrirt die klare Lösung nöthigenfalls durch Destillation bis zu geringem Volumen und giesst sie dann in eine grössere Menge absoluten Alkohols oder setzt von diesem so lange zur Lösung, bis der grösste Theil der gelösten Substanz gefällt ist *). Diese scheidet sich zunächst als *voluminöse, gelbliche Masse* von *zäh-schleimiger Consistenz, zu einem Klumpen zusammengeballt*, aus, während ein kleiner Theil noch in der Fällungsflüssigkeit, die ausserdem viel Fett aufnimmt, gelöst bleibt. Unter der Einwirkung des Alkohols verliert die Masse allmählich ihre schleimige Beschaffenheit, wird *dichter, zäher* und *sehr dehnbar*, dass sie, ähnlich zähem Weizenmehlteig, ohne zu zerreissen lang ausgezogen werden kann, bis sie sich, nach Behandlung mit neuen Antheilen Alkohol, nach und nach in eine *äusserst zähe, etwas weiche blasenreiche Substanz, ohne alle Dehnbarkeit*, verwandelt. In diesem Zustande wird sie mit Spatel oder Messer in kleinere Stücke zertheilt, um sie dann mittelst Aether, den man bei Zimmerwärme und oft erneuert, lange Zeit wirken lässt, vollständig von Fettkörpern zu befreien und nachdem dies erfolgt ist, mehrmals noch mit absolutem Alkohol behandelt, dann aber über Schwefelsäure getrocknet. Diese Austrocknung geht, hat man die Substanz in dünne Scheibchen zerschnitten, sehr rasch vor sich, sehr langsam bei grösseren Stücken, welche selbst nach Wochen immer noch weich und feucht sind.

Völlig getrocknet ist das rohe Maisfibrin von *hornartiger Beschaffenheit, gelblicher Farbe, sehr zäh* und dabei doch in

*) Diese Fällung muss, wegen der Eigenschaften des Maisfibrins, in einem Gefäss von starkem Glase oder von Porcellan vorgenommen werden; zum Durchkneten des Gefällten bedient man sich blanker eiserner Spatel.

grösseren dünnen Stücken brüchig, aber *durch Stossen* oder *Reiben nicht pulverisirbar*.

Andere Behandlungsweisen, als die so eben beschriebene, sind wenig geeignet, die Substanz in vollkommener Reinheit, namentlich frei von Fett, und mit Erhaltung aller ihrer Löslichkeitsverhältnisse darzustellen. Trocknet man die ursprüngliche Fällung in der Wärme, so ist sie grösstentheils unlöslich in Weingeist, alkalischen Flüssigkeiten und Säuren; die Trocknung an der Luft oder über Schwefelsäure unter Ausschluss von Wärme ist bei grösseren Massen schwierig und erfordert längere Zeit; ausserdem aber lässt sich das trockne hornartige Fibrin, weil es nicht pulverisirbar ist, nur unvollkommen von Fett reinigen. Bei Behandlung mit absolutem Alkohol bleiben sämmtliche Eigenschaften, namentlich die Löslichkeit in den verschiedenen Agentien, unverändert und die Substanz behält eine gewisse Lockerheit, sowie Durchdringlichkeit für Aether, was für die vollständige Entfettung von Wichtigkeit ist.

Eine eigenthümliche Modification des Maisfibrins erhält man, wenn man die concentrirte Lösung in 90procentigem Weingeist in dünnem Strahl und unter stetem Bewegen der Fällungsflüssigkeit in viel Aether giesst; in Aether völlig unlöslich, wird es hierbei in langen weissen Fäden, die sich allmählich zu weissen Klumpen zusammenballen, gefällt; diese hierauf mittelst Aether völlig entfettet, und, nachdem durch absoluten Alkohol der Aether aus der Substanz verdrängt ist, über Schwefelsäure getrocknet, geben eine gummiähnliche klare Masse von gelber Farbe, die sich in *Weingeist*, aber *nicht in Alkalien* auflöst.

Wie durch Aether, so wird die concentrirte Lösung in starkem Weingeist auch durch viel Wasser gefällt, da das Maisfibrin in Wasser unlöslich, in kaltem wässrigen Weingeist sehr wenig nur löslich ist; der Niederschlag bildet dann anfänglich eine Masse von schleimiger Beschaffenheit, wird aber allmählich consistenter und zuletzt zu einer zähen Substanz ohne Dehnbarkeit. Dieselbe enthält alles Fett; in absolutem Alkohol löst sie sich anfangs wieder klar auf und wird erst nach Zusatz grosser Mengen desselben wieder gefällt.

Die weingeistige Flüssigkeit, welche nach Ausfällung des Fibrins aus der ursprünglichen Lösung verbleibt, enthält an Proteïnstoffen so unbedeutende Mengen, dass man auf deren Gewinnung gänzlich verzichten kann. Enthielte der Mais Pflanzenleim (Gliadin) oder Mucedin, so müssten diese in der erwähnten Flüssigkeit, aus welcher Fibrin gefällt war, gelöst geblieben sein; doch konnte von beiden Proteïnstoffen keine Spur aufgefunden werden. Damit schon ist dargethan, dass diese beiden Körper im Mais nicht vorkommen. Dagegen findet sich in den alkoholischen Flüssigkeiten, welche bei Behandlung des Fibrins mit absolutem Alkohol, namentlich den ersten Portionen, entstehen, noch so viel Fibrin gelöst, neben viel Fett, dass seine Darstellung daraus genügend lohnt; Pflanzenleim enthielten sie ebenfalls nicht.

Von 6 Pfund (3000 Grm.) gepulvertem Mais, einen grossen Theil grobes Pulver enthaltend, gewann ich nach dem angegebenen Verfahren durch Extraction mit 7 Liter Weingeist von 75 p.C. Tr. circa 140 Grm. trocknes Maisfibrin (einige, jedoch nicht erhebliche Verluste ungerechnet), wonach die Ausbeute gegen 5 p.C. beträgt. Stepf *) giebt den Gehalt von *Maismehl* an in Weingeist löslicher stickstoffhaltiger Substanz zu 6,7 p.C.; ich glaube, dass diese aus *Maismehl* leicht vollständig gewonnen werden kann.

Dieses zunächst erhaltene Product will ich im Folgenden blos zur Unterscheidung von anderweiten Producten mit *Rohfibrin* bezeichnen.

3) Zusammensetzung des Rohfibrins.

Dasselbe ist im Platinschiffchen leicht verbrennlich und lässt bei der Verbrennung einen nur unerheblichen, nicht wägbaren Rückstand, ist also als *aschefrei* zu betrachten.

Um aus der zähen Masse ein für die Analyse, insbesondere die Stickstoffbestimmung, hinlänglich feines Pulver zu gewinnen, mussten grössere Stücke davon mit einer feinen Stahlfeile zu feinem Pulver gefeilt werden. Die so gepulverte Substanz trocknete man bei 130—140° C. Die zur Bestimmung von C, H, N und S angewandten analytischen Methoden

*) Dies. Journ. 76, 96.

sind dieselben, welche ich in meinen früheren Mittheilungen über Untersuchungen von Pflanzenproteïnstoffen angegeben habe.

Analysirt wurden zweierlei Präparate von Rohfibrin.

A. Fibrin, durch Fällung mittelst Alkohol und Entfettung mit Aether,

B. Fibrin, durch Fällung concentrirter Lösung mittelst Eingiessen in viel Aether dargestellt (s. oben).

Ich erhielt folgende Resultate:

A.

1) 0,2662 Grm. Substanz gaben 0,5307 CO_2 und 0,1797 H_2O = 0,1447 C und 0,0196 H.

2) 0,2791 Grm. Substanz gaben 0,5599 CO_2 und 0,1958 H_2O = 0,1527 C und 0,0217 H.

3) 0,244 Grm. Substanz gaben 0,4914 CO_2 und 0,1588 H_2O = 0,1340 C und 0,01764 H.

4) 0,3478 Grm. 0,380 Pt = 0,05396 N.

5) 0,2614 Grm. 0,2854 Pt = 0,04047 N.

6) 0,799 Grm. 0,0404 $SBaO_4$ = 0,0055 S.

B.

7) 0,2347 Grm. 0,4612 CO_2 und 0,1583 H_2O = 0,1258 C und 0,0176 H.

8) 0,2902 Grm. 0,3316 Pt = 0,04708 N.

Hiernach ist die procentische Zusammensetzung:

	A.						B.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	54,36	54,71	54,92	—	—	—	54,71	—
H	7,36	7,77	7,23	—	—	—	7,50	—
N	—	—	—	15,50	15,50	—	—	15,53
S	—	—	—	—	—	0,69	—	—

Mittel der Analysen von

	A.	B.
C	54,66	54,71
H	7,45	7,50
N	15,50	15,53
S	0,69	22,16
O	21,70	

Beide Präparate, A und B, verschieden in ihrem Ansehen und ihrer Löslichkeit in Kaliwasser, worin A *löslich*, B *unlös-*

lich ist, haben *gleiche Zusammensetzung* und müssen als ein und dieselbe Substanz angesehen werden.

4) Versuche zur Zerlegung des Rohfibrins.

Diese Versuche ergeben, dass das *Rohfibrin nicht nur eine reine*, *sondern auch homogene Substanz* und *weder* als *Gemenge von Pflanzenleim und Caseïn, noch als irgend ein anderes Gemenge anzusehen ist.*

1) Der verhältnissmässig hohe Gehalt an C und H, so wie der niedrig gefundene Gehalt an N, liessen die Meinung entstehen, es sei das Rohfibrin noch durch bemerkenswerthe Mengen Fett verunreinigt. Es wurde daher ein Theil Substanz wieder in Weingeist von 80 p.C. Tr. gelöst, wobei ein sehr geringer Rückstand von unlöslichem Fibrin verblieb, die Lösung so weit concentrirt, dass sie beim Erkalten gelatinirte und als sie erkaltet war, wobei ein beträchtlicher Theil Substanz sich abgeschieden hatte, mit absolutem Alkohol gemischt. Als grössere Mengen desselben zugefügt waren, erhielt man eine gelbliche klare Lösung, während *durchsichtige gallertartige Substanz zurückblieb*, unlöslich in kaltem und heissem, starkem oder schwachem Spiritus. Die Lösung musste nochmals concentrirt werden, gab dann aber mit Alkohol eine Fällung, die in *nichts sich von dem frisch gefällten Rohfibrin unterschied.* Nachdem sie in früher angegebener Weise mit Alkohol und Aether behandelt, dann getrocknet war (für die Analyse bei 140°) ergab die Analyse Folgendes:

0,1994 Substanz gaben 0,4004 CO_2 und 0,136 H_2O = 0,1092 C und 0,0151 H.

0,3255 Substanz gaben 0,3542 Pt = 0,0503 N.

Dies giebt auf Procente berechnet:

C	54,76 p.C.
H	7,57 „
N	15,45 „
O + S	22,22 „

und ist die Zusammensetzung des Rohfibrins.

Die *durchsichtig gallertartige* Substanz, unlöslich in Weingeist und alkalischem Wasser, erwies sich als Fibrin, das durch längeres Erhitzen (beim Abdestilliren von Spiritus) mit wässrigem Weingeist in die *unlösliche Modification* übergegan-

gen war, ähnlich wie dies beim Glutenfibrin des Weizenklebers geschieht.

Das Auftreten dieser unlöslichen Modification sowohl, wie das Verhalten des Fibrins gegen mehr oder weniger Wasser enthaltenden Weingeist hat Stepf zu der *irrthümlichen Annahme geführt,* dass der in Alkohol lösliche Körper des Maismehls ein Gemenge von Pflanzenleim und Caseïn sei.

2) Da Rohfibrin in Kaliwasser von 0,1 — 0,15 p.C. Gehalt an Kali, selbst bei niederer Temperatur vollständig löslich ist, so wurde versucht, auf diesem Wege eine Zerlegung desselben herbeizuführen. Man löste 10 Grm. bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, das bei angegebener Concentration 0,4 Grm. Kali enthielt, filtrirte die nach 3 Tagen erhaltene wenig trübe, gelbliche Lösung völlig klar und fällt dann mit so viel Essigsäure, dass die Flüssigkeit sehr schwach sauer reagirte. Hierbei schied sich, in reichlicher Menge, Substanz in voluminösen, weissen, käsigen Flocken ab, rasch zu einer dichteren, weissen, käsigen Masse, welche leicht filtrirt und mit Wasser gewaschen werden konnte, sich zusammensetzend. Die *gefällte Masse löste sich in starkem Weingeist wieder völlig klar* zu einer gelblichen Flüssigkeit — während Caseïn, wenn es vorhanden gewesen wäre, als unlöslich in Weingeist, hätte zurückbleiben müssen — aus welcher *absoluter Alkohol,* nachdem sie etwas concentrirt war, *eine Materie fällte,* die *keine Verschiedenheit* von dem in *gleicher Weise abgeschiedenen Rohfibrin erkennen liess;* ebenso, wenn man diese Flüssigkeit mit viel Wasser mischte, um dadurch Fibrin zu fällen. Die *Zusammensetzung der gefällten Substanz* ist *von der des Rohfibrins nicht verschieden,* obwohl, wie ich bemerken muss, nach dem Zusatz der Säure ein sehr schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerklich war und ein mit Bleilösung getränktes Papier dicht über der Fällungsflüssigkeit schwach gebräunt wurde.

Die Zusammensetzung ist, wie folgt:

0,2102 Grm. gaben 0,4214 CO_2 und 0,143 H_2O = 0,1149 C und 0,0158 H.

0,381 Grm. gaben 0,4254 Pt = 0,0604 N.

0,9835 Grm. gaben 0,046 schwefelsauren Baryt = 0,0063 S.

In Procenten:

C	54,66	p.C.
H	7,51	„
N	15,85	„
S	0,65	„
O	21,33	„

Mit absolutem Alkohol entwässert und dann über Schwefelsäure getrocknet ist dieses Fibrin, gleich dem Rohfibrin, von hornartiger Beschaffenheit, zäh und nicht pulverisirbar. Im frisch gefällten Zustande bildet es weisse käsige Flocken, die sich allmählich mehr und mehr zusammenziehen, doch auch dann nur lose an einander haften und der Eigenschaft gänzlich entbehren, in diesem Zustande eine innig zusammenhängende, dehnbare, dem Weizenkleber vergleichbare Masse zu bilden. Lässt man etwas grössere Mengen des Niederschlags bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure stehen, so tritt viel Wasser aus, das man klar abgiessen kann, während die Substanz, zu Klümpchen geballt, aus einander reisst, und dann langsam zu festen hornartigen Stücken eintrocknet.

Es muss erwähnt werden, dass die Fällungsflüssigkeit nach dem Verdampfen einen Rückstand gab, in welchem ausser essigsaurem Kali nichts Bemerkenswerthes enthalten war.

3) Obwohl die unter 1) und 2) erwähnten Versuche dafür sprechen, dass das Maisfibrin eine homogene Substanz ist, liess sich doch annehmen, dass durch Behandlung mit verdünnten Säuren eine Zerlegung desselben gelingen und es als ein Gemenge zweier oder mehrerer Proteïnstoffe erkannt werden könnte. Ausführliche durch analytische Bestimmungen erläuterte Versuche in dieser Richtung habe ich nun zwar nicht angestellt, indessen bieten die nachstehend mitgetheilten qualitativen Versuche kaum eine Aussicht, andere Resultate, als bei den Versuchen unter 1) und 2) zu erlangen.

Die Substanz löst sich bei feiner Zertheilung, z. B. trocken zu feinem Pulver gefeilt, in verdünnter Essigsäure bei längerer Einwirkung zum Theil zu einer weisslich trüben Flüssigkeit auf, niemals aber vollständig, immer mit Zurücklassung

einer beträchtlichen Menge ungelöster Materie. Die abgegossene Lösung giebt mit Kali, noch bevor sie völlig neutralisirt ist, einen weissen, käsig flockigen Niederschlag, in seinem Verhalten völlig gleich dem, welchen Essigsäure in alkalischer Lösung erzeugt, so dass an der Identität der gefällten Substanzen kaum zu zweifeln ist. Die nicht gelöste Masse löst sich in Kali leicht auf, und wird dann durch Säure wieder gefällt, ohne dass sich ein Unterschied von dem auf gleiche Weise gefällten Maisfibrin nachweisen lässt. Die Löslichkeit in Essigsäure nimmt mit Concentration der letzteren zu, und concentrirte Säure bewirkt vollständig klare Lösung; kochende verdünnte Säure löst nur wenig auf, weil das Fibrin beim Kochen sofort in die unlösliche Modification übergeht. Dieser letzteren Beobachtung gegenüber muss erwähnt werden, dass in der Kälte bereitete Lösung durch Kochen nicht getrübt wird.

Gestützt auf diese, durch häufige Wiederholung der unter mancherlei Abänderungen ausgeführten Versuche hinlänglich bestätigten Beobachtungen, durfte ich annehmen, dass weiter gehende Versuche, gleich den erwähnten qualitativen, das Resultat haben würden, was die Versuche unter 1) und 2) ergaben, also ebenfalls beweisen würden: *das Maisfibrin ist kein Gemisch mehrerer Proteïnstoffe, sondern eine durchaus gleichartige Substanz.*

In der folgenden Wiederholung der bereits angeführten Analysen von den verschiedenen Präparaten in übersichtlicher Zusammenstellung, tritt die grösste Uebereinstimmung in Bezug auf die Zusammensetzung deutlich hervor. Es enthalten:

	Rohfibrin A.	*Rohfibrin* B.	*Fibrin* durch Wiederauflösen in Spiritus u. s. w. gewonnen	*Fibrin in Kali gelöst und durch Säure gefällt*
C	54,66	54,71	54,76	54,66
H	7,45	7,50	7,57	7,51
N	15,50	15,53	15,45	15,85
S	0,69	22,26	22,22	0,65
O	21,70			21,33

Hieraus ergiebt sich als Mittel (mit Rücksicht darauf, dass der S-Gehalt von 0,69 der richtigere ist):

C	54,69
H	7,51
N	15,58
S	0,69
O	21,53

Stepf, welcher in dem von ihm als Zeïn bezeichneten Körper nur den Gehalt an N bestimmte, fand als Mittel von 4 gut übereinstimmenden Versuchen 15,6 p.C. N, welches Resultat mit dem von mir erhaltenen übereinstimmt.

5) Eigenschaften und Reactionen des Maisfibrins.

Verschiedene wichtige Eigenschaften sind schon in der bisherigen Darstellung hervorgehoben worden, doch sollen sie, so weit dies nöthig ist, nochmals besonders angeführt werden. Zur richtigen Beurtheilung des Körpers ist namentlich die Kenntniss seiner Löslichkeitsverhältnisse von Bedeutung.

In Wasser löst es sich, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen damit auf, wird vielmehr in letzterem Falle, ebenso wie bei anhaltendem Kochen mit wässrigem Weingeist, sehr verdünnten Säuren, in eine, in Spiritus, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche Modification übergeführt. Bei Bildung derselben aus Lösungen in schwachem Weingeist erscheint die unlösliche Masse frisch, durchsichtig, gallertartig; getrocknet ist sie hornartig, quillt aber in concentrirter Essigsäure wieder zu einer durchsichtigen Gallerte auf, ohne sich zu lösen.

Das *Verhalten gegen Weingeist* ist je nach der Stärke desselben verschieden. Sehr wässriger Weingeist löst in der Kälte nur Spuren davon auf, in der Hitze einen Theil, mit Ueberführung des anderen zu unlöslicher Substanz. Bei 50 bis 60 p.C. Tr. Alkoholgehalt *erfolgt durch Kochen klare Lösung*, die aber *erkaltend*, das *Fibrin vollständig wieder abscheidet* in Form einer *dichten zusammenhängenden, zähen* und *durchscheinenden Masse.*

Weingeist von 70—90 p.C. Tr. löst schon in der Kälte und um so leichter, je concentrirter er ist, bei mässigem Erwärmen erfolgt die Auflösung schnell und man erhält eine klare gelbliche Flüssigkeit, die auch nach völligem Erkalten,

wenn 80—90procentiger Spiritus angewendet war, klar bleibt. Diese Lösungen in möglichst starkem Spiritus können durch Destillation concentrirt werden, bis der *Rückstand ölige Consistenz zeigt*, *ohne dass nach dem Erkalten*, selbst nach Wochen, *Gelatiniren eintritt* oder *irgend eine Ausscheidung erfolgt*, wogegen, wenn *schwächerer Spiritus* angewendet und dieser durch Destillation noch *weiter geschwächt* ist, der erkaltete ölige Rückstand sich *allmählich trübt* und *langsam* einen Theil *Fibrin* als *zusammenhängende*, *zähe*, *gallertartige Substanz abscheidet*.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigt das *Glutenfibrin* des *Weizenklebers*, so dass Maisfibrin in dieser Beziehung wie noch in mancher anderen, von diesem nicht zu unterscheiden ist.

Eine bis zur öligen Consistenz concentrirte Fibrinlösung in starkem Spiritus, die beim Erkalten nicht gelatinirt, ist sehr geeignet, *grössere dünne Platten* und *Häute von der Stärke einer Collodiumhaut* darzustellen. Bringt man eine Anzahl Tropfen davon auf eine gereinigte Glasplatte, bewegt diese so durch Hin- und Herneigen der Platte, dass eine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht gebildet wird, und überlässt solche dann bei vollkommen horizontaler Lage der Austrocknung, so kann man nach Verlauf einiger Stunden — bei dicker Schicht nach 8—12 Stunden —, löst man mit dem Messer ringsum an den Rändern, die trockne Masse leicht als farblose zusammenhängende Haut oder Platte ablösen. Beim Trocknen wird die Substanz vorübergehend mattweiss, ist aber völlig trocken immer durchsichtig und klar, in sehr dünner Schicht farblos, bei einiger Dicke jedoch gelblich und etwas matt. Die dünnen Häute besitzen einen solchen Zusammenhang, dass man sie, ohne sie im Geringsten zu verletzen, in beliebiger Weise biegen und falten kann; sie zeigen sich, gleich (durch Feilen) gepulvertem Fibrin, stark elektrisch, namentlich frisch dargestellt, indem sie sich begierig an Hände, Messer etc. anhängen; aber auch stärkere Platten sind so biegsam, dass sie sich wie Papier zusammenfalten und rollen lassen, ohne zu reissen, werden jedoch mit der Zeit etwas spröde, so dass sie bei starkem Biegen brechen oder reissen.

Man kann solche Fibrinhäute leicht in fast beliebiger

Grösse herstellen und frei von den kleinsten Rissen und Poren; es ist jedoch für die Gewinnung sehr dünner Häute gut, die concentrirte syrupdicke Lösung mit starkem Spiritus etwas zu verdünnen und die Lösung kalt, nicht heiss auf die Platte zu giessen.

Diese Eigenschaft des Maisfibrins, *feste Häute bis zu sehr geringer Dicke zu bilden* ist *sehr bemerkenswerth* und in *gleicher Weise bisher wohl noch bei keinem Proteïnkörper beobachtet worden;* sehr ähnlich verhält sich, wie ich in früheren Mittheilungen über die Bestandtheile des Weizenklebers *) gezeigt habe, das *Gluten-Fibrin.*

Verhalten zu Alkalien und Säuren.

In Bezug auf das Verhalten zu Alkalien ist hervorzuheben, dass sich das Maisfibrin in alkalischem Wasser von 0,1 p.C. Gehalt an Kali oder Natron auch bei niederer Temperatur völlig klar, wenn es vorher getrocknet war, nur etwas langsam, zu einer gelblichen Flüssigkeit auflöst; wenig löslich dagegen ist es in Ammoniak, das, selbst im concentrirtesten Zustande nur geringe Mengen davon aufnimmt. Aus der Lösung in Kaliwasser wird es durch Zusatz von Säure bis zur sauren Reaction in weissen, voluminösen käsigen Flocken, die sich allmählich dichter zusammensetzen, *unverändert* (doch mit Verlust einer sehr kleinen Menge Schwefel) gefällt. Wie bei anderen Proteïnkörpern geben die meisten Metallsalze in dieser Lösung Niederschläge, welche geringe Mengen der angewandten Metalloxyde enthalten.

Basisch phosphorsaure, kohlensaure Alkalien zeigen eben so wenig wie Kalk- und Barytwasser eine bemerkenswerthe Einwirkung.

Von concentrirter Essigsäure, Eisessig, wird unverändertes Maisfibrin in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen, klar, mit gelblicher Färbung der Flüssigkeit gelöst und bei Zusatz von Kali oder Ammoniak mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder gefällt. Verdünnte Säure zeigt eine erhebliche Einwirkung nur dann, wenn die Substanz fein zertheilt ist; beim Erhitzen damit wird dieselbe grössten-

*) Dies. Journ. **91**, 307.

theils in die unlösliche Modification übergeführt und beim Abdampfen einer klaren Lösung bilden sich oben aufschwimmende zähe Häute. In dieser Modification wird es auch von Eisessig nicht gelöst, sondern quillt darin nur zur durchsichtigen Gallert auf.

Eine klare Lösung in Eisessig trübt sich durch Zusatz von Wasser stark milchig, ohne, auch bei längerem Stehen, einen Niederschlag zu geben; ebenso erscheinen die bei Behandlung mit kalter verdünnter Säure entstandenen Flüssigkeiten milchig getrübt.

Aus den klaren Lösungen in Eisessig, sowohl wie den trüben in verdünnter Essigsäure, *fällen gelbes Blutlaugensalz*, Lösungen von *basisch essigsaurem Blei*, *essigsaurem* Kupfer und zahlreiche andere Salze *weisse, käsig flockige zu zähen Klumpen zusammenballende Niederschläge*, die unverändertes Fibrin zu sein scheinen.

Concentrirte Salzsäure giebt nach längerer Einwirkung in der Kälte eine *wenig bräunlich gefärbte* Lösung, die durch Wasser gefällt wird; *violette* oder *blaue Färbung* konnte *niemals beobachtet werden* *).

Schwefelsäure, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt, löst nach kurzem Kochen klar mit geringer gelbbrauner Färbung; verdünnt mit Wasser bleibt die erhaltene Flüssigkeit klar und erscheint kaum gefärbt. Erwärmt man trocknes Fibrin, mit *concentrirter reiner Schwefelsäure* durchfeuchtet, einige Zeit im Wasserbade, so löst es sich allmählich farblos auf; auf Zusatz von Wasser wird dann ein Theil des Gelösten gefällt, während ein anderer Theil gelöst bleibt. Die so erhaltene *schwefelsaure Fibrinlösung* ist *vorzüglich geeignet*, die *Reaction auf Proteïnstoffe* mit *Kupfersalz* und Kali in *grosser Schönheit* zu zeigen; sie färbt sich damit prächtig violett.

Von dem Verhalten gegen Salpetersäure, Phosphorsäure, Wein- und Oxalsäure ist nur zu erwähnen, dass erstere, auch

---

*) Da es nun schon für verschiedene Pflanzen-Proteïnkörper (z. B. Haferleim, Bohnenlegumin) constatirt ist, dass sie sich in Salzsäure statt mit blauer oder violetter Färbung, bräunlich gefärbt auflösen, so kann diese Reaction *nicht mehr* als *allen Proteïnstoffen gemeinsam* angesehen werden.

bei anhaltendem Kochen Fibrin nur theilweise auflöst (Säure von 1,2 spec. Gew.), mit den für Proteïnkörper charakteristischen Erscheinungen, die übrigen aber keine bemerkenswerthe Wirkung zeigen.

6) Verschiedenheit des Maisfibrins von dem Glutenfibrin des Weizenklebers.

So gross die Aehnlichkeit auch ist, welche das Maisfibrin in seinem Verhalten zu Weingeist, Wasser und verschiedenen anderen seiner Eigenschaften, mit dem Glutenfibrin (für welches ich anfänglich den älteren Namen „Pflanzenfibrin" beibehalten hatte) zeigt, so sind doch die Unterschiede namentlich im Gehalt an Stickstoff und in dem Verhalten gegen verdünnte Essigsäure, in welcher Glutenfibrin leicht und klar auflöslich ist, erheblich genug, um dasselbe durch die Bezeichnung *Maisfibrin*, da von einem besonderen Namen Zeïn nicht die Rede sein kann, von jenem zu unterscheiden. Die Unterschiede in der Zusammensetzung zeigt folgende Vergleichung.

1) *Glutenfibrin* des Weizenklebers (Mittel von 8 Bestimmungen).

2) *Maisfibrin.*

	1.	2.
C	54,31	54,69
H	7,18	7,51
N	16,89	15,58
S	1,01	0,69
O	20,61	21,53

Die nahe Beziehung beider Körper zu einander wird nicht nur durch das Verhalten gegen Wasser und Weingeist unzweifelhaft angezeigt, sondern auch durch die meisten anderen Eigenschaften, z. B. Unlöslichkeit in Ammoniak, basisch phosphorsauren Alkalien, Kalk- und Barytwasser, zähe Beschaffenheit der Niederschläge aus verdünntem Weingeist etc., insbesondere noch durch das Vermögen der etwas concentrirten Lösung in Weingeist von 70—80 p.C. *langsam zu gelatiniren* und unter *verschiedenen Umständen zähe Häute zu bilden.*

Zum Schluss mag noch in Kürze der Versuche gedacht werden, sowohl aus frischen, als auch aus dem mit warmem Weingeist erschöpften Maispulver, die dem Legumin oder Glutencaseïn ähnlichen Proteïnstoffe darzustellen. Die Behandlung des frischen Maispulvers mit Kaliwasser (mit 0,1 bis 0,2 p.C. Kaligehalt) ergab nun zwar einen nicht unbeträchtlichen, durch Säuren fällbaren Niederschlag, allein seine Zusammensetzung und sein Verhalten nach dem Trocknen gewährten die Ueberzeugung, dass die gefällte Substanz — 30 Grm. von 2000 Grm. Mais — ein sehr unreiner Körper war, dessen weitere Verarbeitung keinen Erfolg haben konnte.

Bessere Resultate erzielte ich bei Anwendung von dem mit warmem Spiritus an Maisfibrin erschöpften Pulver, das, nachdem es stark ausgepresst war, sofort mit reichlichen Mengen Kaliwasser von 0,25 p.C. Gehalt an Kalihydrat, bei der Temperatur von 8° C. behandelt wurde.

Die nach eintägiger Einwirkung durch Decantiren und Filtriren klar erhaltene Lösung gab mit Essigsäure einen käsig-flockigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen gefunden wurde:

		Aschefrei berechnet
C . . .	50,35	51,41
H . . .	7,05	7,19
N . . .	17,36 *)	17,72
Asche .	2,07	23,68
O + S .	23,17	

Hiernach kommt derselbe in seiner Zusammensetzung mit dem Proteïnkörper der *Lupinen* und *Mandeln*, welchen ich *Conglutin* **) nannte, nahe überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Conglutin Süsse Mandeln	Gelbe Lupinen	*Substanz aus Mais*
C	50,24	50,83	51,41
H	6,81	6,92	7,19
N	18,37	18,40	17,72
S	0,45	0,91	23,68
O	24,13	23,24	

*) Mittel von 2 Bestimmungen die 17,40 und 17,32 p.C. N ergaben.

) Dies. Journ. **108, 78—85.

Da die Ausbeute aus 6 Pfund Mais nur circa 15 Grm. betrug, so habe ich von weiteren Versuchen, die Uebereinstimmung mit dem genannten Conglutin sicher festzustellen, absehen müssen und muss dies späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

LXVI.

Ueber einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L.

Von

Dr. Wilh. Fried. Gintl,

Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(Im Ausz. a. d. **59**. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Januar 1869.)

(Fortsetzung von Bd. **104**, p. 491.)

In ersten Theile meiner Abhandlung „über einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L.“ habe ich unter den Bestandtheilen der Blätter auch eine Säure angeführt, zu deren Untersuchung es mir damals an Material gebrach. Ich bin heute, nach Beendigung einer weiteren Reihe von Untersuchungen in der Lage, Bestimmtes über die Natur jener Säure mittheilen zu können. Wie ich bereits an der erwähnten Stelle angeführt habe, findet sich das Bleisalz der zu besprechenden Säure in grösster Menge in den ersten Fractionen des Niederschlags, der durch Fällung des wässrigen Blätterinfusums mit neutralem, essigsauren Bleioxyd erhalten werden kann, ohne dass indess nicht auch geringe Quantitäten dieser Säure in den späteren Fractionen nachweisbar wären Das Verfahren, welches ich zur Reindarstellung der Säure in Anwendung brachte, will ich im Folgenden in Kürze mittheilen. Eine einer Quantität von 35 Pfund trockener Blätter entstammende Partie eines heiss bereiteten Infusums wurde nach dem Erkalten so lange mit neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Die so erhaltene, gelbbraun gefärbte Fällung wurde nach dem Abfiltriren und möglichst vollkommenem Aussüssen mit Wasser, noch feucht in siedend heisses Wasser eingetragen, dem circa

5 p.C. an concentrirter Essigsäure zugesetzt worden waren. In dieser Flüssigkeit löste sich der grösste Theil des Bleiniederschlags, und es blieb nur ein verhältnissmässig geringer Antheil eines grobflockigen, graubraun gefärbten Niederschlags (vornehmlich Bleipectinat nebst phosphorsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd) ungelöst zurück. Die erhaltene schwach-gelb gefärbte Lösung wurde noch siedend heiss von dem ungelösten Antheile durch Filtration getrennt und abkühlen gelassen. Nach vollständigem Erkalten hatte sich eine ziemliche Menge eines körnig krystallinischen bräunlich gefärbten Sediments gebildet, das vornehmlich aus der Bleiverbindung der im Folgenden zu besprechenden Säure bestand, während in der Lösung sich hauptsächlich neben einem geringen in Auflösung verbliebenen Reste desselben Bleisalzes, Gerbsäure fand, von der nur ein kleiner Antheil mit in den Niederschlag eingegangen war. Dieser wurde nunmehr auf einem Filter gesammelt, gewaschen und sodann unter Wasser mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte, schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun im Wasserbade soweit verdampft, bis ein zäher Syrup resultirte, welcher nach völligem Erkalten mit einer grösseren Menge höchst rectificirten Alkohols behandelt wurde, von dem ein grosser Theil der syrupdicken Masse aufgenommen wurde, während eine Quantität eines schmutzig graubraun gefärbten Gerinsels (vornehmlich aus einem Rest von Pectin, sowie, wie sich später erwies, aus dem abgeschiedenen Kalksalze der Säure bestehend) ungelöst zurückblieb, und durch Filtration von der durch Zersetzungsproducte der Gerbsäure dunkelbraun gefärbten, die Hauptmasse der in Rede stehenden Säure enthaltenden alkoholischen Lösung getrennt wurde. Nachdem die so erhaltene klare Lösung durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols getrennt worden war, wurde der Destillationsrückstand mit Wasser aufgenommen, wobei sich eine Portion eines zu harzartigen Klümpchen zusammenbackenden Körpers (der sein Entstehen der Zersetzung der Gerbsäure verdankte) unlöslich abschied. Da Versuche, die immerhin noch ziemlich stark braungefärbte wässrige Flüssigkeit durch Behandeln mit

Schwefelblei oder mit Thierkohle zu entfärben, nicht von dem entsprechenden Erfolge begleitet waren, während ich bei einem Vorversuche die Wahrnehmung gemacht hatte, dass die Säure ein leicht krystallisirbares saures Ammoniumoxydsalz liefere, so verwandelte ich das ganze vorhandene Säurequantum, durch Neutralisation der Hälfte der Lösung mit kohlensaurem Ammoniumoxyd und Zumischen der anderen Hälfte, in ein solches saures Ammoniumoxydsalz, das ich zunächst durch Concentration der Flüssigkeit zum Krystallisiren brachte. Nach mehrtägigem Stehen war die ganze Lösung zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt, welche durch Pressen von der anhängenden, dunkel schwarzbraungefärbten Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Nach achtmaligem Umkrystallisiren hatte ich das Salz völlig weiss erhalten, und konnte nunmehr, da es, der Gleichartigkeit der Krystalle nach zu schliessen, nur einer Säure anzugehören schien, diese daraus abscheiden. Zu diesem Ende wurde das Salz in Wasser, worin es ziemlich leicht löslich, aufgelöst und die erhaltene Lösung so lange mit reiner Bleizuckerlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser Anfangs flockige, bald aber krystallinisch werdende, völlig weisse Niederschlag, wurde nach dem Abfiltriren und Waschen, unter möglichst wenig Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und so nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei eine wasserklare Flüssigkeit erhalten, die beim Verdampfen im Wasserbade einen zähen Syrup lieferte, aus welchem sich bei längere Zeit währendem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure endlich eine nahezu feste, aus einem Haufwerk krümmliger Krystalle bestehende Masse gebildet hatte. Da die so erhaltene völlig weisse Krystallmasse bei dem Versuche, eine Probe derselben in Aether zu lösen, sich als in Aether nicht vollkommen löslich erwies, so wurde die gesammte Quantität derselben mit Aether behandelt und nach längerer Digestion die entstandene Lösung von dem allerdings nur wenig betragenden unlöslichen Antheile, der sich bei der nachherigen Untersuchung als eine Partie unveränderten Ammoniaksalzes erwies, durch Filtration getrennt. Nachdem die ätherische Lösung durch Destillation aus dem

Wasserbade von der Hauptmenge des Aethers befreit worden war, resultirte endlich ein farbloser zäher Syrup, der nach mehrtägigem Stehen in einem trockenen Raume abermals zu einer durchwegs krystallinischen weissen Masse erstarrte. Die so erhaltene Substanz erwies sich völlig aschenfrei. Ich hatte so aus der oben angegebenen Blätterquantität nahezu 15 Grm. Substanz gewonnen.

Nachdem mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden durfte, dass die auf dem angegebenen Wege erhaltene Substanz, eine von anderweitigen Verunreinigungen freie Verbindung darstelle, wurde dieselbe der Elementaranalyse unterworfen. Da die qualitative Prüfung Abwesenheit jeglichen Stickstoffgehalts erwiesen hatte, so wurde die Analyse durch Verbrennen der Substanz mittelst Kupferoxyd unter schliesslicher Anwendung eines Sauerstoffstromes vorgenommen.

Ich erhielt hierbei folgende Zahlen:

1) 0,274 Grm. der bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrockneten Substanz lieferten 0,36 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

2) 0,2135 Grm. gleichfalls bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrockneter Substanz lieferten 0,2815 Grm. Kohlensäure und 0,08425 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich eine procentische Zusammensetzung, die recht gut auf die Formel $C_4H_6O_5$ passt.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_4	48	35,82	35,83	35,96
H_6	6	4,48	4,63	4,38
O_5	80	59,70	59,54	59,66
Aeq.	134	100,00	100,00	100,00

Da auch die Reactionen der in Rede stehenden Substanz in den meisten Punkten viel Uebereinstimmung mit den Angaben zeigten, wie sie von verschiedenen Autoren über das Verhalten der Aepfelsäure gemacht werden, so sah ich mich bemüssigt, zur Lösung der Frage, ob die von mir erhaltene Substanz wirklich Aepfelsäure und nicht etwa blos dieser isomer oder polymer sei, eine Reihe weiterer Untersuchungen mit derselben vorzunehmen und neben anderem beson-

ders die Salze derselben und deren Zusammensetzung zu untersuchen.

Was zunächst das physikalische Verhalten der Substanz anlangt, so stimmt dies so ziemlich mit dem der Aepfelsäure zukommenden überein und ich hätte als abweichend von diesem nur zu erwähnen, dass ich den Schmelzpunkt meiner Substanz nicht bei 83° C., sondern zu wiederholten Malen bei 85° C. — 85,5° C. liegend, bestimmte, bei welcher Temperatur die über Schwefelsäure getrocknete Substanz übrigens nichts an Gewicht verliert. Die einmal geschmolzene Substanz erhält sich selbst nach vollkommenem Erkalten längere Zeit hindurch in Form eines durchsichtigen zähen Syrups und geht erst nach Tagen wieder in die krystallisirte Modification über. Dass übrigens die von mir dargestellte Substanz keineswegs so schwer krystallisirbar sei, als das von der Aepfelsäure angenommen wird, geht schon aus dem im Vorgehenden mitgetheilten hervor, und ich möchte hier nur noch darauf hinweisen, dass ich nur in jenen Fällen einen hohen Grad von Unkrystallisirbarkeit auch an der von mir dargestellten Substanz bemerkt habe, wo dieselbe noch nicht völlig rein erhalten war. Die Löslichkeitsverhältnisse meiner Substanz fand ich im Allgemeinen übereinstimmend mit den für Aepfelsäure angegebenen, und in dieser Beziehung abweichend wäre nur die verhältnissmässig bedeutende Löslichkeit meiner Substanz in Aether, in welchem Lösungsmittel Aepfelsäure sich nach einigen Angaben nicht lösen soll. Bei der Untersuchung einer wässrigen Lösung der Substanz (in dem Verhältniss von 1 : 6 gelöst) auf ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht, konnte ich bei Anwendung einer Flüssigkeitsschicht von 15 Cm. Länge an einem sehr empfindlichen Duboscq keinerlei Drehung der Polarisationsebene wahrnehmen.

Von Salzen dieser Säure habe ich das Silbersalz, das Bleisalz, Barytsalz, Kalksalz und endlich das saure Ammoniumoxydsalz dargestellt und analysirt. Ich lasse die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Nachstehenden folgen.

I. Das neutrale Silbersalz, durch Fällen einer mit Ammoniak nahezu neutralisirten Lösung der Säure, mittelst salpeter-

saurem Silberoxyd dargestellt, erhielt ich von, mit den Angaben über das neutrale äpfelsaure Silberoxyd, völlig übereinstimmender Beschaffenheit.

Bei der Analyse des bei Ausschluss des Tageslichts dargestellten völlig weissen Salzes erhielt ich folgende Zahlen:

1) 0,3805 Grm. Substanz bei 100° C. im Kohlensäurestrom ohne merkbaren Gewichtsverlust getrocknet, hinterliessen beim Glühen im Porcellantiegel 0,23575 Grm. Silber.
2) 0,2885 Grm. Substanz wie oben bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrocknet lieferten 0,1793 Grm. Silber.
3) 0,5615 Grm. Substanz wie oben getrocknet lieferten mit Kupferoxyd verbrannt, 0,282 Grm. Kohlensäure und 0,06225 Grm. Wasser.
4) 0,615 Grm. Substanz lieferten in gleicher Weise getrocknet und verbrannt 0,31075 Grm. Kohlensäure und 0,067 Grm. Wasser.

Diese Zusammensetzung stimmt völlig mit der des neutralen äpfelsauren Silbersalzes überein, das nach den Arbeiten von Liebig, Jlisch, Luck u. A. nach der Formel $C_4H_4Ag_2O_5$ zusammengesetzt ist.

		Ber.	Gef.				Mittel
			I.	II.	III.	IV.	
C_4	48	13,79	—	—	13,69	13,78	13,73
H_4	4	1,15	—	—	1,25	1,21	1,23
Ag_2	216	62,07	61,95	62,14	—	—	62,04
O_5	80	22,99	—	—	—	—	23,00
Aeq.	348	100,00	—	—	—	—	100,00

II. Das neutrale Bleisalz erhielt ich durch Fällen einer Auflösung von reiner Substanz mit neutralem essigsauren Bleioxyd, und Lösen des erhaltenen voluminösen weissen Niederschlags in kochend heissem Wasser, aus welcher Lösung es sich nach dem Erkalten in Form von weissen seidenglänzenden Nadeln ausschied. Den Bleigehalt dieses Salzes fand ich in der bei 110° C. getrockneten Substanz bei zwei Bestimmungen, einmal = 65,69 p.C., ein zweites Mal = 65,60 p.C. an Bleioxyd und es stimmen diese Resultate recht gut mit der Formel $C_4H_4PbO_5$, wie sie dem neutralen äpfelsauren Bleioxyd zukommt, überein, welche 65,78 p.C. Bleioxyd fordert.

Bei dem Umstande, dass das lufttrockene Salz beim Erhitzen auf 110° C. 13,82 p.C. an Wasser verloren hatte, würde sich für dieses die Formel, $C_4H_4PbO_5 + 6aq$, ergeben, welche 13,74 p.C. Wasser erheischt, und es würde also auch bezüglich des Wassergehalts das von mir dargestellte Bleisalz mit dem wasserhaltigen äpfelsauren Bleioxyd, mit dem es auch im übrigen Verhalten übereinstimmt, identificirt werden können.

III. Das neutrale Baryumsalz wurde durch Neutralisation einer Auflösung der Säure mit einer Lösung von Aetzbaryt erhalten. Die in der Kälte vollkommen klare Lösung des Salzes schied beim Erwärmen eine Partie eines schwerpulverigen weissen Niederschlags ab, der bei der Analyse sich als nach der Formel, $C_4H_4BaO_5$, zusammengesetzt, also analog dem wasserfreien neutralen Baryumsalze der Aepfelsäure erwies.

1) Es gaben 0,255 Grm. Substanz bei 150° C. ohne erheblichen Gewichtsverlust getrocknet = 0,22 Grm. schwefelsauren Baryt.
2) 0,3117 Grm. Substanz wie oben bei 150° C. getrocknet, 0,269 Grm. schwefelsauren Baryt.
3) 0,54575 Grm. Substanz bei 110° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,354 Grm. Kohlensäure und 0,07875 Grm. Wasser.

		Ber.	Gef.			Mittel
			I.	II.	III.	
C_4	48	17,83	—	—	17,69	17,69
H_4	4	1,48	—	—	1,60	1,60
BaO	153	56,91	56,65	56,66	—	56,65
O_4	64	23,78	—	—	—	23,06
Aeq.	269	100,00	—	—	—	100,00

Wurde die Auflösung des Salzes, um die Abscheidung der wasserfreien Verbindung zu vermeiden, nicht bei erhöhter Temperatur, sondern über Schwefelsäure im Vacuum verdampft, so resultirte endlich eine weisse kaum merklich krystallinische Masse eines wasserhaltigen Baryumsalzes, dessen Barytgehalt bestimmt und entsprechend der Formel, $C_4H_4BaO_5 + 2aq$, gefunden wurde. Bekanntlich hat auch schon Hagen ein Baryumsalz der Aepfelsäure analysirt, dem diese Formel zukommt.

1) Es lieferten 0,4635 Grm. Substanz lufttrocken, 0,37125 Grm. schwefelsauren Baryt.
2) 0,2365 Grm. Substanz ebenfalls lufttrocken, 0,1905 Grm. schwefelsauren Baryt.

		Ber.	Gef. I.	Gef. II.
$C_4H_4O_4$	116	40,41	—	—
BaO	153	53,31	52,62	52,91
2aq.	18	6,28	—	—
Aeq.	287	100,00	—	—

IV. Das neutrale Calciumsalz erhielt ich ebenfalls als wasserfreie und als wasserhaltige Verbindung. Wurde die durch Neutralisation einer wässrigen Lösung der Säure mit Kalkwasser erhaltene klare Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so schied sich, bei länger fortgesetztem Kochen zumal, ein weisses körniges Pulver ab, dessen Kalkgehalt der Formel, $C_4H_4CaO_5$, entsprechend gefunden wurde.

Es lieferten 0,21675 Grm. der bei 110° C. ohne merklichen Gewichtsverlust getrockneten Substanz 0,122 Grm. an kohlensaurem Kalk. Hieraus berechnet sich ein Kalkgehalt von 32,43 p.C., während die obige Eormel 32,56 p.C. fordert.

Wurde dagegen die Lösung des Salzes so lange mit Alkohol versetzt als noch eine Fällung entstand, so resultirte ein Anfangs flockiger, bald aber krystallinisch werdender Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet und analysirt einen Kalkgehalt zeigte, der der Formel, $C_4H_4CaO_5 + 2aq$, entspricht.

1) Es lieferten 0,2295 Grm. bei 100° C. unter einem Gewichtsverlust von 10,43 p.C. getrockneter Substanz 0,12275 Grm. kohlensauren Kalk.
2) 0,16975 Grm. gleichfalls bei 100° C. unter einem Gewichtsverlust von 10,58 p.C. getrockneter Substanz 0,091 Grm. kohlensauren Kalk.

		Ber.	Gef. I.	Gef. II.
$C_4H_4O_4$	116	61,05	—	—
CaO	56	29,48	29,95	30,06
2aq.	18	9,47	—	—
Aeq.	190	100,00	—	—

Aus dem Gewichtsverlust, welchen die lufttrockene Substanz beim Trocknen bei 100° C. erlitt, liesse sich für die lufttrockene Verbindung die Formel, $C_4H_4CaO_5 + 4aq$, berechnen, eine Zusammensetzung, welche auch an einem Calciumsalze der Aepfelsäure gefunden worden ist.

V. Das saure Ammoniumsalz, wie es in der oben angegebenen Weise behufs der Reindarstellung der Säure erhalten wurde, wurde gleichfalls einer Analyse unterworfen. Da das lufttrockene Salz beim Erhitzen auf 100° C. Anfangs nichts an Gewicht verlor, während nur bei lange fortgesetztem Erhitzen auf diese Temperatur eine Abgabe von Wasser bemerkbar wurde, so wurde zunächst das lufttrockene Salz analysirt.

1) Es lieferten 0,2895 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und chromsaurem Kali bei vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt 0,3415 Grm. Kohlensäure und 0,1555 Grm. Wasser.
2) 0,2465 Grm. Substanz in derselben Weise verbrannt, lieferten 0,29 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.
3) 0,508 Grm. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach der Varrentrapp-Will'schen Methode 0,3285 Grm. Platin.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die Substanz eine Zusammensetzung, welche durch die Formel, $C_4H_9NO_5$, wie sie dem sauren äpfelsauren Ammoniumoxyd zukommt, ausgedrückt werden kann.

		Ber.	Gef.			Mittel
			I.	II.	III.	
C_4	48	31,79	32,17	31,09	—	32,13
H_9	9	5,96	5,96	6,08	—	6,02
N	14	9,27	—	—	9,14	9,14
O_5	80	52,98	—	—	—	52,71
Aeq.	151	100,00	—	—	—	100,00

Auch im übrigen Verhalten stimmte das von mir dargestellte Salz recht gut mit den Angaben überein, wie sie von Buchner, Liebig und Anderen über das saure Ammoniumsalz der Aepfelsäure gemacht wurden, und ich hätte nur noch die Eigenthümlichkeit desselben, bei länger fortgesetztem Erhitzen auf eine 100° C. selbst nicht übersteigende Temperatur

sich zu zersetzen, hervorzuheben. Mehrfache Analysen, die ich mit durch längere Zeit getrocknetem Salze ausführte, constatirten eine Vermehrung des Kohlenstoffgehalts im Verhältnisse zum Wasserstoffgehalt und Sauerstoffgehalt, ein Umstand der dafür sprechen dürfte, dass das Salz unter Abgabe von Wasser theilweise in ein Amid, sei es der Aepfelsäure oder etwa der Fumarsäure übergeht. Eine vollkommene Umwandlung in einen dieser Körper scheint die Substanz indess in dieser Weise nicht erleiden zu können, denn ich fand selbst in einer durch 24 Stunden bei 100° C. getrockneten Substanz den Kohlenstoffgehalt nicht höher als = 33,27 p.C., während ich bei kürzerer Dauer des Trocknens den Kohlenstoffgehalt = 32,70, 32,78, 32,85 p.C. gefunden hatte. Da mir eine grössere Quantität, ziemlich schön ausgebildeter Krystalle des Salzes zu Gebote stand, so schien es mir nicht unwichtig, auch die Krystallisationsverhältnisse dieses Salzes mit denen des sauren äpfelsauren Ammoniums verglichen zu sehen und es hatte Herr Oberbergrath Prof. Dr. Ritter von Zepharovich die Freundlichkeit auf mein Ansuchen eine Messung der Krystalle auszuführen. Da die Resultate dieser Messungen die völlige Identität der Formen meines Salzes, mit den an dem sauern Ammoniumsalze der Aepfelsäure beobachteten nachweisen, so dürfte es vielleicht nicht überflüssig sein, wenn ich der Mittheilung die mir Herr Oberbergrath Ritter von Zepharovich über diesen Gegenstand zu machen die Güte hatte, hier einen Platz finden lasse:

„Nach den Ergebnissen der Messungen sind die rhombischen Krystalle von sämmtlichen Darstellungen übereinstimmend mit den Krystallen, wie sie an der Verbindung $C_8H_4H_8 + NH_4O + HO$ beobachtet worden sind. Sie sind Combinationen der Formen *oP* (*c*), $^1/_2 P\breve{\infty}$ ($^q/_2$), $P\breve{\infty}$ (*q*), $\infty P\breve{\infty}$ (*b*) und ∞P (*p*), gewöhnlich nach der Brachydiagonale gestreckt und durch das Vorwalten von $\infty P\breve{\infty}$ taflig; zuweilen sind aber *oP* und $\infty P\breve{\infty}$ gleichmässig ausgebildet. Häufig erscheinen die Krystalle hemimorph, wie dies von Pasteur angegeben wurde. In der folgenden Vergleichung meiner Messungen (*Z*) mit den Daten in Rammelsberg's krystall. Chemie, p. 336 (*R*), ist mit (*n*) die Anzahl der ein-

zelnen Bestimmungen, aus welchen das Mittel genommen wurde, bezeichnet.

		(*Z*)	(*n*)	(*R*)
$p : p$	an a =	108° 29	3	108° 16
$p : b$	.... =	125° 38	6	125° 52
$q : q$	an c =	104° 17	1	104° 20
$q : c$	.... =	142° 32	1	142° 10
$q : b$	.... =	127° 23	4	127° 50
$^{q}/_{2} : {}^{q}/_{2}$	an c =	137° 42	2	137° 34
$^{q}/_{2} : c$	.... =	158° 39	2	158° 47
$^{q}/_{2} : b$	.... =	111° 23	4	111° 13

Ausser den beiden bekannten Spaltungsrichtungen nach oP und $\infty P\breve{\infty}$ beobachtete ich noch eine dritte nach $P\breve{\infty}$ mit dem geringsten Grade der Vollkommenheit. Uebereinstimmend mit Grailich (Preisschrift 1858, p. 180) fand ich die Ebene der optischen Axen parallel dem Brachypinakoide, in Grailich und Lang's physikalischen Untersuchungen (Sitzgsb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1858, 27, 56) hingegen wurde der makrodiagonale Hauptschnitt des Prisma ∞P als Ebene der optischen Axen bezeichnet; nach Grailich ist die erste Mittellinie parallel der Hauptaxe und der scheinbare Axenwinkel in der Luft gemessen = 75° 24."

Aus den im Obigen enthaltenen Ergebnissen meiner bezüglichen Arbeiten geht mit genügender Gewissheit hervor, dass die von mir in der angegebenen Weise aus den Blättern von *Fraxinus excelsior* L. dargestellte Substanz, optisch inactive Aepfelsäure, und also identisch mit jener Aepfelsäure sei, wie sie aus Monobrombernsteinsäure oder aus optisch unwirksamer Asparaginsäure erhalten werden kann, und es findet diese Annahme noch darin eine wesentliche Stütze, dass die in Rede stehende Säure bei einer Temperaturerhöhung auf 150° C. ein Zersetzungsproduct liefert, das sich als Fumarsäure erweist. Es ist dieses sonach keinem begründeten Zweifel unterworfene Vorkommen von optisch inactiver Aepfelsäure als Blattbestandtheil um so interessanter, als meines Wissens diese Säure bisher noch nicht fertig gebildet in der Natur aufgefunden worden ist; und dass sich dieselbe in der

That fertig gebildet in den Blättern vorfindet, darüber dürfte wohl kaum ein Zweifel bestehen.

Anders verhält es sich indess mit der Beantwortung der Frage, ob sich diese Säure in freiem Zustande oder an Basen gebunden in den Blättern von *Fraxinus excelsior* vorfinde. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich eine Partie trockener Blätter zunächst mit Aether, dann mit Alkohol und endlich mit Wasser extrahirt und die betreffenden Flüssigkeiten einzeln auf ihren Gehalt an Aepfelsäure untersucht. Es ergab sich, dass sowohl die ätherische als auch die alkoholische Lösung zwar deutlich nachweisbare Mengen von Aepfelsäure enthielten, aber Mengen, die zu dem Lösungsvermögen des Aethers und des Alkohols für diese Säure, sowie zu der Quantität der in den Blättern vorkommenden Säure in einem äusserst ungünstigen Verhältnisse standen. Dagegen fand sich in dem wässerigen Auszuge die bei weitem grösste Menge der Säure, hier aber als Kalksalz in Lösung, in welcher Verbindung sie sich auch bei längerem Stehen des concentrirten wässerigen Blätterinfusums in Form kleiner harter Kryställchen abscheidet. Es dürfte sonach fast wahrscheinlich sein, dass sich allerdings eine geringe Menge freier Säure im Zellsafte der Eschenblätter findet, wofür auch die deutlich saure Reaction des Blätterinfusums spricht, dass aber die bei weitem grössere Menge derselben als neutrales Kalksalz vorhanden ist. Es stimmt dies auch mit der Mittheilung überein, welche die Gebrüder Garot *) allerdings nur auf Grund einer wie es scheint ziemlich oberflächlich gehaltenen Untersuchung, über das Vorkommen von äpfelsaurem Kalk in den Blättern der gemeinen Esche gemacht haben. Von anderen Säuren, welche sich gewöhnlich als Pflanzenbestandtheile vorzufinden pflegen, habe ich, ausser in im allgemeinen normalen Mengen von

---

*) Die Gebrüder Garot (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Ser. t. 24, p. 308—311) erhielten bei ihrer Untersuchung der Blätter von *Fraxinus excelsior* eine körnige krystallinische Substanz, die sie für äpfelsauren Kalk hielten, weil sie daraus eine Säure abscheiden konnten, die sich als saurer Syrup ohne Neigung zur Krystallisation repräsentirte und die mit Ammon zur Hälfte neutralisirt ein krystallisirbares Ammonsalz lieferte. Analysirt haben sie die Säure nicht.

Schwefel- und Phosphorsäure nichts vorgefunden. Insonderheit vermochte ich weder Oxalsäure noch Citronensäure, auf deren etwaiges Vorhandensein ich ein besonderes Augenmerk hatte, in den Blättern nachzuweisen. Ob auch die Rinde von *Fraxinus excelsior* diese Aepfelsäure enthält, sowie, ob sich dieselbe vielleicht auch in anderen Theilen dieser Pflanze findet, darüber kann ich vorläufig nichts Bestimmtes mittheilen, da meine Arbeiten über diesen Gegenstand noch nicht zum Abschlusse gelangt sind.

LXVII.
Notizen.

1) Chemische Notizen.

Von

K. J. Bayer,
Chemiker zu Acoz in Belgien.

1) Zinkeisenlegirung.

Dieselbe wurde auf einem Waggon unter Eisenabfällen, die zur Verschmelzung hierher kamen, gefunden, und mir mit der Frage, was es wohl sei, übergeben. Das Product ist stark metallisch glänzend, sehr feinkörnig und so spröde, dass es sich mit der grössten Leichtigkeit zu dem feinsten Pulver zerreiben lässt. Das spec. Gew. fand ich zu 7,485. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur schwierig, und verbrennt dabei mit einer sehr intensiven grün-weissen Flamme, einen weissen, braun verlaufenden Beschlag bildend. Salzsäure und Schwefelsäure lösen es leicht, unter Zurücklassung eines geringen schwarzen Pulvers und Entwicklung von stinkendem Wasserstoffgas auf. Wendet man HCl als Lösungsmittel an, so scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten etwas PbCl aus.

Die Analyse ergab:

Zn	83,66 p.C.
Fe	13,00 „
Pb	2,70 „
Sn	0,06 „
Unlöslicher Rückstand	0,20 „
	99,62 p.C.

Dabei noch Spuren von Cd. As konnte ich nicht (nach der Marsh'schen Probe) entdecken.

2) Pyrophosphorsaures Natron (Saures).

Vor Kurzem stellte ich dieses Salz mit Krystallwasser in grossen, durchsichtigen, abgeplatteten hexagonalen Prismen dar, der Formel, $NaOHO^bPO_5 + 6aq$, entsprechend.

	Ber.	Gef.
HO	38,12 p.C.	38,03 p.C.

An sehr trockner Luft verwittert es ein wenig nach längerem Liegen. Zur Darstellung löste ich einfach das, aus essigsaurer Lösung des $2NaO^bPO_5 + 10aq$, durch Weingeist gefällte und etwas abgewaschene, pulverförmige Salz in Wasser und dampfte zur Krystallisation ein. Es war mir ein leichtes, aus einer nur wenig dem Volumen nach betragenden Lösung bedeutende Krystalle zu erhalten. Ein geringer Rückhalt an essigsaurem Salz scheint die Krystallisation sehr zu begünstigen. Erwärmt man die Krystalle mit HO, so zerfallen sie zu Pulver, welches sich dann sehr leicht in Wasser löst.

---

2) Berichtigung zu meiner Notiz über die Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn *).

Durch ein Versehen ist die Stundenzahl der Dauer beider Versuche der Jodkalium-Ausscheidung durch den Harn nicht richtig angegeben; es soll nämlich dort stehen:

in der ersten Versuchs-Reihe an Stelle von 92 Stunden 68,
in der zweiten „ „ „ „ 97 „ 100.

Ferner muss in den Schlussfolgerungen gelesen werden:
3) Die Resorption und Ausscheidung des Jodkaliums aus dem Körper durch den Harn ist in 68—76 Stunden beendigt. Hierbei rechnet man in der zweiten Versuchs-Reihe vom 7. Juni 2^h Nachmittags an, zu welcher Zeit das letzte Quantum Jodkalium eingenommen worden war.

Tiflis, Observatorium 14. April 1869.

Heinrich Struve.

*) Dies. Journ. **105**, 424.

---

3) Affinage des Golds durch Chlor.

Die bisher übliche Methode der Affinirung des Goldes durch Silber und Scheidung mit Schwefelsäure oder Salpetersäure hat bekanntlich so viel Uebelstände, dass F. B. Miller, Probirer an der Münze von Sydney, versuchte, die Scheidung durch Chlor zu bewerkstelligen. Und dies gelang zur Zufriedenheit (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 506).

Wenn in einem mit Boraxlösung getränkten Thontiegel die Gold-Silber-Legirung geschmolzen und durch den im Deckel befestigten Thonpfeifenstiel ein Strom Chlorgas eingeleitet wurde, so wandelte sich leicht das Silber in sein Chlorid um und konnte, während das Gold schon fest geworden, abgegossen werden. Dabei blieb der zähflüssigere Borax im Tiegel zurück. Während die Operation im Gange war, wurde von Zeit zu Zeit durch einen Thonpfeifenstiel ein wenig der geschmolzenen Masse herausgenommen und probirt, wie weit sie entsilbert war. Der langsame und feuchte Chlorstrom, wenn frei von Luft, bewirkte gar kein Spratzen, sondern schien schnell vom Silber aufgenommen zu werden und die Dichtigkeit des Apparats sowie der gehörige Druck, wurden an der Flüssigkeitssäule beobachtet, die in dem Sicherheitsrohr (7 Fuss lang) des Entwickelungsballons aufstieg. Es wurde in besonderen Versuchen die Menge des verbrauchten Chlors ermittelt; sie betrug etwa das Doppelte von der im Chlorsilber gebundenen. Ebenso prüfte man die so viel gefürchtete Flüchtigkeit des Chlorsilbers; sie zeigte sich so gut wie Null. Dagegen spritzt das ausgegossene Chlorsilber in der Regel, wahrscheinlich weil es Chlor gelöst enthält und dies nachher entlässt.

Die Affinage des Goldes gelingt gleich gut, ob viel, ob wenig Silber dabei ist. Sie wurde in den besten und meisten Fällen auf $^{995}/_{1000}$ gebracht (selbst von $^{852}/_{1000}$ der angewandten Legirung).

Als das Chlorsilber zwischen Eisenplatten reducirt wurde, beobachtete man bei der nachherigen Lösung in Salpetersäure stets Gold, nicht in Gestalt von Kugeln, sondern einer schwarzen Masse und schloss, dass diese durch Reduction aus einem

Goldsalz, natürlich Chlorgold, statt gefunden habe. Es galt also, dem Chlorsilber diesen Gehalt an Gold zu entziehen, ohne den weitläufigen Gang der Reduction und Lösung in Salpetersäure einschlagen zu müssen. Dies gelang in folgender Art: das Chlorsilber wurde geschmolzen und ein wenig Potasche aufgepudert, um etwas Silber zu reduciren. Dieses letztere hatte die Aufgabe, indem es durch die Schmelze durchsank, dem Chlorgold das Chlor zu entziehen und das Gold mit Silber legirt in Kugeln abzuscheiden. So geschah es auch. Das während des Erkaltens noch flüssige abgegossene Chlorsilber war völlig goldfrei. Aber an dem Regulus des Silbergolds blieb eine schwammige Masse hängen, die wahrscheinlich Silberchlorür (schwerflüssiger als das Chlorid) war. Der Tiegel wurde daher nochmals zur Rothgluth gebracht und mit etwas Soda geschmolzen, dann erhielt man einen normalen Silber-Gold-Regulus, der 50 p.C. von jedem Metall enthielt.

---

4) Ueber Butyrosalicylhydrür und Butyrocumarinsäure.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen (dies. Journ. **104**, 371), berichtet W. H. Perkin über neue Versuche mit Homologen des Cumarins (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, p. 472).

Eine Lösung des Buttersäureanhydrids in wasserfreiem Aether wurde mit Natriumsalicylhydrür einige Tage in Berührung gelassen, dann filtrirt, mit ein wenig Sodalösung geschüttelt, über wasserfreier Soda getrocknet und destillirt. Nach Weggang des Aethers stieg das Thermometer stetig und zwischen 260—270° C. ging die Hauptmenge über. Das Destillat entsprach der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$, d. h. $HC_7H_4(C_4H_7O)O_2$ = Salicylhydrür, in welchem 1 Aeq. H durch Butyryl ersetzt ist, demnach analog dem Acetosalicylhydrür (a. a. O.).

Das *Butyrosalicylhydrür* ist eine ölige Flüssigkeit von 260—270° C. Kochpunkt, schwachem Geruch nach Buttersäure und Salicylhydrür, löslich in jeglichem Verhältniss in Alkohol und Aether. Durch starke Kalilösung wird es sofort zu festen Salzen zersetzt, durch Natronbisulfit scheint es ebenfalls zerlegt zu werden.

Essigsäureanhydrid und Butyrosalicylhydrür auf 140 bis 150⁰ C. einige Stunden erhitzt, liefern mit Wasser Krystalle, die aus Alkohol krystallisirt die Zusammensetzung, $C_{13}H_{14}O_6$, besitzen, d. h. aus der Verbindung von Acetosalicyl mit Essigsäureanhydrid bestehen.

Wenn Butyrosalicylhydrür mit Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natron kurze Zeit erwärmt, dann gewaschen und hierauf destillirt wird, so besteht das letzte Drittel des Destillats aus *Butyryl-Cumarin*, d. i. $\left\{\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\C_6H_3\end{matrix}\right)\\\left(\begin{matrix}CO\\C_3H_7\end{matrix}\right)\end{matrix}\right. = C_{11}H_{10}O_2$.
Dieses besitzt abgepresst und aus Weingeist umkrystallisirt den eigenthümlichen Geruch, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften des fraglichen Cumarins. Seine Entstehung ist demnach völlig analog der Bildung des gewöhnlichen Cumarins.

Butyrylcumarsäure, $C_{11}H_{12}O_3$. Wenn die Lösung des Butyrylcumarins in Kalilauge eingedampft wird, so bildet sich beim Erkalten eine erstarrende Oelschicht, die für sich erhitzt schmilzt, aufkocht, dann teigig wird und aus einer in Wasser löslichen Kaliverbindung besteht, deren Säure durch Salzsäure zur Abscheidung gelangt. Reinigt man sie durch Ausziehen mittelst Chloroform, worin sie leicht löslich ist und nachher durch Krystallisiren aus Weingeist, so hat sie die Zusammensetzung, $C_{11}H_{12}O_3$, d. h. Butyrylcumarin + Wasser. Sie krystallisirt in platten glänzenden Prismen, schmilzt bei 174⁰ C. nicht ohne Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Chloroform. Sie reagirt nicht auf Eisenoxydsalze und ist nur schwach, doch zerlegt sie im Kochen Soda unter Aufbrausen.

Das *Natronsalz* ist krystallinisch und sehr leicht löslich.

Das *Silbersalz,* $C_{11}H_{11}AgO_3$, anfangs gelber, dann weisser krystallinischer Niederschlag, ein wenig löslich in Wasser und im Natronsalz, schwärzt sich bei 100⁰.

Das *Ammoniaksalz* zersetzt sich beim Abdampfen und hinterlässt nur Säure.

5) Hamartit = Hydrofluocerit.

Das unter dem Namen basisches Fluorcerium oder Hydrofluocerit bekannte Mineral von der Bastnäsgrube, dessen Analyse 1838 Hisinger veröffentlichte, hat A. E. Nordenskjöld von Neuem untersucht, weil damals die Existenz des Lanthans und Didyms noch unbekannt war und somit die Formel wohl einer Revision bedurfte (Oefvers. af Akad. Förhandl. 1868, **25**, No. 5, 6, p. 399).

Hierbei stellt es sich heraus, dass Hisinger nicht blos in quantitativer, sondern auch in qualitativer Beziehung sich sich geirrt hatte und deshalb vertauscht der Vf. den unpassenden Namen mit dem neuen „*Hamartit*" (von ἁμαρτανειν, irren, entlehnt).

Das Mineral ist weder wasserhaltig, noch basisches Fluorcer, denn der Gewichtsverlust, den Hisinger für Wasser und Fluor ansah, ist nichts als Kohlensäure.

Hamartit bildet kleine, wachsgelbe, fettglänzende zwischen Allanitkrystallen eingebettete Drusen, die oft von spiegelnden Flächen begrenzt sind. Diese werden aber nicht von wirklichen Krystallflächen ausgemacht, sondern sind wohl durch die Eindrücke von den Allanitkrystallen entstanden. Inzwischen finden sich doch deutliche Blätterdurchgänge, drei in derselben Zone und einer senkrecht darauf. Wahrscheinlich ist deshalb das Mineral rhombisch und die Durchgänge parallel mit oP, ∞P und $\infty P\infty$. Spec. Gew. = 4,93. Härte = 4. Bis jetzt nur bei Riddarhyttan und zwar selten vorkommend.

Vor dem Löthrohr giebt es kein Wasser, wird zuerst schwärzlich, dann weissgelb, rissig und undurchsichtig, schmilzt aber nicht. Von Soda kaum angreifbar. In Phosphorsalz und Borax langsam löslich, in der Wärme rothbraune, kalt farblose Perle. Im Glasrohr allein schwache Reaction auf Fluor, mit Kalibisulfat starke. Mit Säuren entwickelt es wenig Kohlensäure, geglüht löst es sich leicht in Schwefelsäure und giebt reichlich Fluorwasserstoff aus.

Die Analyse ermittelte den Kohlensäuregehalt dem Volum nach über Quecksilber und Absorption mit Kali. Die

Ceritoxyde wurden durch Kalisulfat gefällt, wieder gelöst, durch Oxalsäure wieder gefällt und gewogen. Trennung des Cers vom Lanthan als basisches Ceroxydsulfat. Fluor minus Sauerstoff durch Gewichtsverlust, Cer als Oxydul berechnet. Phosphorsäure, Thorerde, Yttererde und Didymoxyd abwesend.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel CeF + $(Ce_2La_2)CO_4$ (C = 12, O = 16). Rechnet man Hisinger's Daten mit den nöthigen Veränderungen um, so ergiebt sich gute Uebereinstimmung.

	Nordenskjöld	Hisinger		Ber.
Lanthanoxyd	45,77	73,59		46,15
Ceroxydul	28,49			28,60
Kohlensäure	19,50	19,11	(Glühverlust)	20,20
Wasser	1,01	—		—
Fluor minus Sauerstoff	5,23	—		5,05
Kieselerde	—	1,25		—
	100,00	99,71		

6) Ueber das Dimethyl.

Die Frage, ob das sogenannte Methylradical $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ mit dem isomeren Aethylhydrür $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ identisch sei, ist zwar schon durch Schorlemmer (dies. Journ. **93**, 253) experimentell bejaht. Indess war es bei der bisherigen geringen Ausbeute in den fraglichen Versuchen wünschenswerth, in grösseren Mengen der zu erhaltenden Chlorverbindung die Resultate Schorlemmer's zu controliren und dies hat W. H. Darling gethan (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 496).

Zunächst galt es eine ausgiebige Methode für die Bereitung des Dimethyls ausfindig zu machen. Der Vf. prüfte daher zuerst das von Schützenberger empfohlene Verfahren (dies. Journ. **96**, 480), fand dies aber ganz untauglich, weil nicht nur stets Explosionen leicht erfolgen, sondern weil auch der grösste Antheil des mittelst Baryumsuperoxyd erhaltenen Gases Grubengas ist. — Besser erwies sich zwar Frankland's Methode, Jodmethyl mit Zink in zugeschmolzenen Röhren zu behandeln. Aber auch sie gab, wiewohl

reines Dimethyl, dennoch bei der Umständlichkeit der Manipulation eine zu geringe Ausbeute. — Es sah sich daher der Vf. wieder auf die älteste Methode Kolbe's, der wir die Entdeckung dieser Verbindung verdanken, angewiesen und so elektrolysirte er denn essigsaures Kali in einer Thonzelle. Das successiv durch Kalilauge, Nordhäuser Vitriolöl und Kalilauge geleitete Gas brannte nicht leuchtend, hatte schwachen Geruch und besass die verlangte theoretische Zusammensetzung.

Es wurde mit einem gleichen Volum Chlor zuerst im diffusen, dann directen Sonnenlicht behandelt, das Product in ein stark abgekühltes Gefäss mit Kalistücken transportirt und die Verdichtung abgewartet. Diese trat ein, wenn das Chlor oder Dimethylgas nicht mit Luft verunreinigt war, sonst wurde alles mit dem Luftstrom fortgeführt (daher Frankland's Angabe, dass sich bei — 18° C. nichts verdichtete).

Die allmählich gewonnenen 100 Grm. Chlorid wurden durch fractionirte Destillation in 2 Theile geschieden: unter 30° C. und über 30° C. Die Fraction unter 30° C. liess sich durch weiteres Fractioniren in einen Antheil von 11—13° C. Siedepunkt zerlegen, dieser hatte alle Eigenschaften des reinen Aethylchlorürs. Aus ihm wurden zur Verification sowohl Essigäther, wie Alkohol und Essigsäure dargestellt.

Der Antheil über 30° C. liess bei der Destillation $^2/_3$ zwischen 57 und 59° C. übergehen. Dieser bestand aus Monochloräthylchlorür, $\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ Cl \end{matrix}$, wie sein spec. Gew. (bei 6° = 1,198), sein Siedepunkt und sein Chlorgehalt (71,2 p.C., berechnet 71,73) auswiesen.

Daraus und aus den anderweitigen Versuchen Schorlemmer's mit Aethylhydrür ergiebt sich, dass nur ein Kohlenwasserstoff, C_2H_6, existirt, auf welche Weise er auch bereitet werden mag.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

RETURN TO → **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
7 DAYS		
4	5	6
	2 HOURS	

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

FORM NO. DD5, 3m, 12/80
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
BERKELEY, CA 94720

Digitized by Google

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036731708
CHEMISTRY LIBRARY
Digitized by Google

Digitized by Google